

Synthese, Charakterisierung und Selbstassemblierung von Palladium-basierten Nanomaterialien

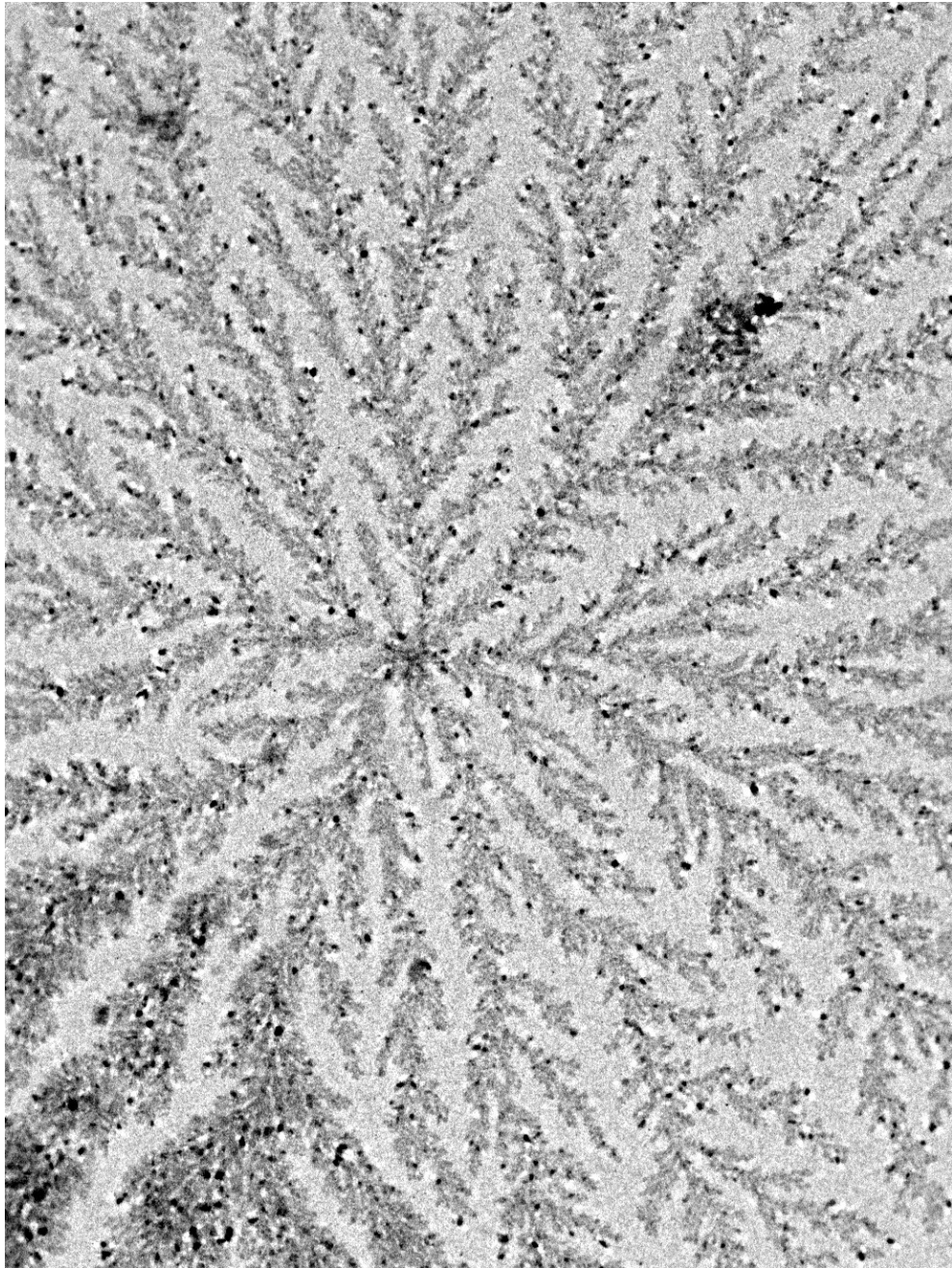
DISSERTATION
zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Bereich Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von
M.Sc. Matthias Werheid
geboren am 11. Juli 1985 in Großenhain/Sachsen

Eingereicht am: 05.02.2019
Tag der Verteidigung: 26.06.2019
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Eychmüller
Prof. Dr. rer. nat. habil. Marc Armbrüster

Die Dissertation wurde im Zeitraum von März 2013 bis Dezember 2016 in der
Professur für Physikalische Chemie angefertigt.



Die Schönheit der Natur.

Kurzfassung

Nanomaterialien zeichnen sich durch eine große spezifische Oberfläche und einen entsprechend hohen Dispersionsgrad aus, weswegen sie für Anwendungen in der heterogenen Katalyse attraktiv sind. Pd-basierte Nanostrukturen besitzen eine gute Eignung in der Umweltkatalyse zur Dechlorierung von persistenten organischen Umweltschadstoffen sowie elektrochemischen Energiekonversion von alternativen Energieträgern wie Methanol, das aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann.

Die Handhabung, Separation und Kontaktierung von Pd-Nanopartikeln bei der Anwendung in der heterogenen oder elektrochemischen Katalyse ist jedoch schwierig. Zu den Strategien der Nutzbarmachung ihrer katalytischen Eigenschaften zählen unter anderem ihre Integration in Beschichtungen, Kopplung an magnetische Materialien oder deren Assemblierung zu ungeordneten porösen Netzwerkstrukturen mit dem Ziel, die hohe spezifische Oberfläche zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit synthetischen Ansätzen zur Verbesserung der Handhabung von Pd-Nanopartikeln in der heterogenen Umwelt- und Elektrokatalyse. Nanopartikuläres Pd an Magnetit sowie an Silica-Sphären mit Magnetit-Kern erreichten eine hohe Aktivität bei der Dechlorierung von Hexachlorbenzol. Im Gegensatz zu ungeträgerten Nanopartikeln gelang die Abtrennung jener mit einem Magnet aus der Reaktionslösung. Weitere Untersuchungen ergaben, dass die *Shewanella oneidensis* eine heterogene Keimbildung im mikrobiellen Herstellungsverfahren von Pd-Nanomaterialien vermittelte. Die Mikroorganismen waren vermutlich nicht aktiv am Elektronenübergang beteiligt. Die partiell aggregierten Produkte des mikrobiellen Verfahrens ließen sich zur Herstellung von Aerogelen durch Selbstassemblierung verwenden. Elektrodenfilme aus mikrobiell als auch chemisch synthetisiertem nanopartikulärem Pd zeigten ähnliche Eigenschaften bei der elektrochemischen Oxidation von Methanol. Darüber hinaus ermöglichte die Anwendung der fraktalen Dimension strukturelle Veränderungen abhängig von Verfahrensparametern bei der Selbstassemblierung festzustellen.

Mit mikrobiellen Verfahren können Edelmetall-basierte Nanomaterialien auch aus industriellem Abwasser mit niedrigem Metallsalzgehalt gewonnen werden. Die recycelten Nanostrukturen eignen sich wiederum zum Einsatz in der Umwelt- oder Elektrokatalyse. Die Einbeziehung der fraktalen Dimension, zur Beschreibung der komplexen strukturellen Eigenschaften von Aerogelen, kann die gezielte Gestaltung der Elektrodenarchitektur für die vorgesehene Anwendung ermöglichen.

Abstract

Nanomaterials characterized by a high specific surface area and a corresponding high degree of dispersion are suitable catalysts for heterogeneous reactions. Especially, palladium-based nanostructures have a high potential in environmental catalysis for the dehalogenation of persistent organic pollutants as well as electrochemical energy conversion of sustainable fuels like methanol.

Handling, separation and electrical contacting of Pd-nanoparticles in dispersions for heterogeneous or electrocatalysis is still a challenge. Therefore, the integration in polymer coatings, support on magnetic materials or the assembly in disordered porous nanostructures are target-aimed strategies to handle nanoparticles and preserve their high specific surface area.

The present work deals with synthetic approaches for the implementation of Pd-based materials in environmental and electrocatalysis. Nanoparticles of Pd either coupled to magnetite or to silica-spheres with a magnetic core showed a high activity in the dechlorination of hexachlorbenzene similar to unsupported nanoparticles. However, in contrast to unsupported nanoparticles they could be separated from the reaction solution by a magnet. Structural and chemical properties of Pd nanomaterials from a microbial synthesis were comparatively investigated. The results lead to the conclusion that the *Shewanella oneidensis* were not actively involved into the electron transfer and the microorganisms acted more as a substrate for heterogeneous seeding. Partially nanostructured Pd-aggregates from the microbial synthesis were further subjected to self-assembly to form noble metal aerogels. Electrode films made of both microbially and synthetically produced Pd aerogels showed similar structural and electrochemical properties in the electrooxidation of methanol. Finally, the fractal dimension was implemented as a parameter allowing to monitor the evolution of both aerogel structure and its density during the process of selfassembly.

Noble metal-based nanomaterials can be produced with a microbial strategy that might be applicable also to treat waste water with a low metal salt loading. The recycled nanostructured materials can be applied to heterogeneous catalysis for the dehalogenation of persistent organic pollutants or to electrochemical energy conversion using sustainable fuels. The fractal dimension as a parameter describing the structural density of aerogels should enable the specific design of an electrode architecture for the desired electrochemical reaction.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	v
Abkürzungen und Symbole	vii
Einleitung	1
1. Grundlagen	5
1.1. Eigenbewegung von Nanopartikeln in Suspension	6
1.2. Die DLVO-Theorie der Stabilität von lyophoben Kolloiden	7
1.3. Aggregation und die fraktale Dimension	11
1.4. Lichtstreuung an Kolloiden	15
1.5. Transmissionselektronenmikroskopie	19
1.6. Röntgenpulverdiffraktometrie	24
2. Edelmetall-Nanopartikel	27
2.1. Synthese von Palladium-Nanopartikeln	30
2.1.1. Reduktion mit Natriumborhydrid	30
2.1.2. Reduktion mit Citrat und Dicarboxyaceton	31
2.1.3. Keimvermitteltes Wachstum	33
2.2. pH- und Temperatur-Stabilität der Suspensionen	35
2.3. Integration in Polymerbeschichtungen	37
2.4. Resümee	41
3. Mikrobiell hergestellte Pd-Nanostrukturen	43
3.1. Dissimilatorische Metall-Reduktion	44
3.2. Eigenschaften von mikrobiellem Pd	49
3.2.1. Herstellung und Präparation	49

3.2.2. Strukturelle Eigenschaften	51
3.2.3. Umsatz und chemische Zusammensetzung	56
3.2.4. Untersuchung der organischen Bestandteile	60
3.2.5. Eigenschaften der Suspensionen	64
3.3. Kontrollversuche zur mikrobiellen Herstellung	66
3.4. Dechlorierung von Hexachlorbenzol	69
3.5. Resümee	71
4. Palladium-Magnetit-Nanokatalysatoren	75
4.1. Synthese von Magnetit-Nanopartikeln	78
4.2. Kombination von Magnetit- und Pd-Nanopartikeln	81
4.3. Abscheidung von Pd an Magnetit	84
4.4. Zwischenfazit	85
4.5. Oberflächen-modifizierte Pd-Magnetit-Komposite	86
4.6. Dechlorierung von Hexachlorbenzol	89
4.7. Resümee	91
5. Selbstassemblierung von Edelmetallnanopartikeln	93
5.1. Verfahren zur Herstellung von Pd-Hydrogelen	96
5.1.1. Variation der Verfahrensparameter	97
5.1.2. Einfluss von Temperatur und Anreicherungsfaktor	99
5.2. Aerogel-Monolithe	103
5.3. Netzwerkstrukturen aus mikrobiellem Pd	105
5.4. Elektrochemische Oxidation von Methanol	106
5.5. Resümee	111
Zusammenfassung und Ausblick	113
A. Terminologie zu Kolloiden, Aggregaten, Gelen & Co.	115
B. Experimentelle Methoden	117
B.1. Synthesevorschriften	118
B.2. Charakterisierungsmethoden	128
B.3. Elektrochemische Untersuchungen an Aerogel-Elektroden	132
Literaturverzeichnis	135

Abbildungsverzeichnis

1.1. Interpartikuläre Wechselwirkungen zweier Partikel	10
1.2. Messprinzip der statischen Lichtstreuung.	16
1.3. Verfahren zur Bildgebung mit TEM	21
1.4. Fast Fourier Transformation von TEM-Abbildungen	22
1.5. TEM-Anwendungsbeispiel zur Kontrastverstärkung	23
1.6. Ermittlung der fraktalen Dimension	24
1.7. Schema zu Röntgenbeugung an einem Kristallgitter.	25
2.1. Reaktionsschema der Oxidation von Citrat	27
2.2. TEM von Pd-NP nach Reduktion mit Natriumborhydrid	30
2.3. TEM von Pd-NP nach Reduktion mit Citrat und Dicarboxyacetone	32
2.4. Wachstum von Pd-NP mit Wasserstoffperoxid	33
2.5. Wachstum von Pd-NP mit Ascorbinsäure	34
2.6. pH-Stabilität von Pd-Suspensionen	36
2.7. De-/Stabilisierung kommerziell erhältlicher Pd-NP	37
2.8. Ligandenaustausch an und Phasentransfer von Pd-NP	38
2.9. Pd-NP der metallorganischen Synthese	38
2.10. REM-Charakterisierung von Polymerbeschichtungen mit Pd-NP	39
2.11. Verteilung von Pd-NP in PTFE-Beschichtungen	40
3.1. Schema zur dissimilatorischen Metall-Reduktion	44
3.2. Palladium an verschiedenen Mikroorganismen	45
3.3. Photographien mikrobieller Pd-Proben	51
3.4. TEM-Abbildungen des mikrobiellen Pd	52
3.5. TEM-Abbildungen des mikrobiellen Pd in MOPS-Puffer	53
3.6. Pulver-Röntgendiffraktogramme von mikrobiellem Pd	54
3.7. HR-TEM-Abbildungen des mikrobiellen Pd	55
3.8. Beugungsdiagramme von mikrobiellem Pd	56

3.9. XPS-Übersichtsspektrum von mikrobiellem Pd	58
3.10. XPS-Detailspektrum von mikrobiellem Pd	59
3.11. TEM-Abbildungen organischer Bestandteile des mikrobiellen Pd . . .	60
3.12. Sektionierung von mikrobiellen Pd-Präparaten	61
3.13. Thermogravimetrische Analyse des mikrobiellen Pd	62
3.14. Infrarot-Spektren von mikrobiellem Pd	63
3.15. Photographien zu den mPd-Kontrollversuchen	67
3.16. TEM-Abbildungen zu mPd-Kontrollversuchen	68
4.1. Schema zur Anwendung der Magnetoseparation	75
4.2. Strategien zur Herstellung von Pd-Magnetit-Katalysatoren	77
4.3. Tests des Magnetit auf magnetische Eigenschaften	79
4.4. REM- und TEM-Abbildungen des Magnetit	80
4.5. TEM-Bilder der Pd-Magnetit-Komposite	82
4.6. Pulver-Röntgendiffraktogramme von Pd-Magnetit-Kompositen	83
4.7. TEM-Abbildungen zur Abscheidung von Pd an Magnetit	84
4.8. Test der magnetische Eigenschaften von Co-Assemblaten	85
4.9. IR-Spektren zur Oberflächenmodifikation mit APTES	87
4.10. Pd-Abscheidung an APTES-modifiziertem Magnetit	88
4.11. Pd an Magnetit in einer Silica-Schale	89
4.12. Demonstration der magnetischen Eigenschaften von Silica-Sphären . .	91
5.1. Schema zur Herstellung von Aerogelen	94
5.2. Statische Lichtstreuung an einem Pd-Hydrogel	96
5.3. Restabilisierte NP-Konzentrate	98
5.4. Hydrogele aus verschiedenen NP-Konzentrationen	99
5.5. Gelbildung bei verschiedener Konzentration	100
5.6. Gelbildung bei unterschiedlicher Temperatur und Konzentration . . .	101
5.7. Strukturelle Eigenschaften der Hydrogele	102
5.8. Pd-Aerogel-Monolithe	104
5.9. Herstellung von Gelen aus mikrobiellem Pd	105
5.10. Cyclovoltammetrie an mPd-Aerogel-Elektrodenfilmen	107
5.11. Elektrochemische Stabilität von Pd-Aerogel-Elektroden	109
B.1. Cyclovoltammetrie an Pd-NP-Aerogel-Elektrodenfilmen	133

Tabellenverzeichnis

2.1. Übersicht zu den Pd-NP	42
3.1. Bioreduktion mit der <i>Shewanella oneidensis</i>	46
3.2. Übersicht zu mikrobiellen Pd-Proben	50
3.3. Umsatz von Pd im mikrobiellen Herstellungsverfahren	57
3.4. Größenbestimmung mikrobieller Pd-Suspensionen	65
3.5. Hydrodechlorierung von Hexachlorbenzol an mikrobiellem Pd	70
4.1. Dechlorierung von Hexachlorbenzol an Pd-Magnetit-Kompositen	90
5.1. Pd-Aerogel-Monolithe	104
5.2. Elektrochemische Eigenschaften von mPd- und Pd-NP-Aerogelen . . .	110
B.1. Abmessungen der Gefäße zur Herstellung von Aerogel-Monolithen . . .	120
B.2. Kontrollversuche zum mikrobiellen Pd	122
B.3. Indizierung der SAED an mikrobiellen Pd-Proben	123
B.4. Zusammensetzung von Pd-Magnetit Co-Assemblaten	125
B.5. Untersuchung der Magnetoseparation der Co-Assemblate	125
B.6. Pd-Gehalte der Hybridkatalysatoren	127
B.7. Übersicht zur Charakterisierung von mikrobiellem Pd	128

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen .

APTES	Aminopropyltriethoxysilan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO-Theorie .	Beschreibung des Verhaltens von Suspensionen – bennant nach den Wissenschaftlern DERJAGUN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK benannt.
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
FFT	<i>Fast Fourier Transformation</i>
ICP-OES	Analyse induktiv gekoppeltem Plasma mit optischer Emmissionspektroskopie
MOPS	ein GOODScher Puffer; 3 <i>N</i> -Morpholinopropansulfonsäure
NP	Nanopartikel (treten oft in der Mehrzahl auf)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PSE	Periodensystem der chemischen Elemente
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAED, CBED ..	Elektronenbeugung mit konvergentem Strahl
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat

XPS Röntgenphotoelektronenspektroskopie

XRD (Pulver-)Röntgendiffraktometrie

Symbole

η dynamische Viskosität [Pa s]

γ Oberflächenspannung [J m⁻²]

κ DEBYE-HÜCKEL-Parameter [nm⁻¹]

κ^{-1} DEBYE-Länge [nm]

λ Wellenlänge [nm]

\mathcal{D} Diffusionskoeffizient [m² s⁻¹]

\mathcal{I} Intensität [W m⁻²]

\mathcal{J} Stoff- oder Materialfluss [mol m⁻² s²]

\mathcal{V} Wechselwirkungsenergie [J]

ω Frequenz [Hz]

ψ Oberflächenpotential [V]

ρ Dichte [kg m⁻³]

$\theta, \phi, 2\theta$ Streu- bzw. Beugungswinkel [°]

ζ Potential an der Teilchenoberfläche [mV]

A Fläche [m²]

a Gitterparameter einer Kristallstruktur [Å]

A_{Pd} katalytische Aktivität des Pd [L g_{Pd}⁻¹ min⁻¹]

A_H HAMAKER-Konstante [J]

A_u relative Atommasse [u]

c Stoffmengenkonzentration [mol L⁻¹]

d_{TEM}	Teilchengröße per TEM ermittelt	[nm]
d_f, d_s	fraktale Dimension eines Massen- bzw. Oberflächenfraktals	
d_h	hydrodynamischer Durchmesser eines Teilchens	[nm]
d_N	Netzebenenabstand	[Å]
$D_{90\%}$	Parameter der kumulativen Größenverteilung	[nm]
E_{kin}	kinetische Energie	[J]
$h k l$	MILLERSche Indizes	
K	SCHERRER-Konstante	
k	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion n -ter Ordnung	$[(\text{L mol}^{-1})^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_B	Boltzmann-Konstante	$[1,380\,648\,8 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}]$
L	Kristallitgröße	[Å]
m	Masse	[kg]
n	Stoffmenge, Teilchenzahl	[mol]
N_A	AVOGADRO-Konstante, LUDOLFSche Zahl	$[\text{mol}^{-1}]$
q	Streuvektor	$[\text{nm}^{-1}]$
R	Radius eines Teilchens	[nm]
R_h	Radius eines Teilchens unter hydrodynamischen Bedingungen	[m]
T	Temperatur	[K]
t, τ	Zeit, Zeitintervall	[s]
v	Geschwindigkeit	$[\text{m s}^{-1}]$
x	Wegstrecke	[m]
Z	Ordnungszahl eines chemischen Elements im PSE	
z	Ladungszahl, Anzahl der Elementarladungen e	
e	Elementarladung	$[1,602\,176\,565 \times 10^{-19} \text{ C}]$

Einleitung

In der „Unterwelt“ war 1959 nach RICHARD FEYNMAN noch „viel Platz“ vorhanden.¹ Etwa 25 Jahre später prägte K. ERIC DREXLER den Begriff Nanotechnologie für ein heute aktuelles, interdisziplinäres Forschungs- und Entwicklungsfeld, das immer noch im Wachstum begriffen ist.^[2]

Eine Einschränkung, was Nanotechnologie alles sein kann, formulierte DREXLER jedoch nicht. Lediglich die Dimensionierung in einem Bereich von 1 nm bis 100 nm grenzt das Objekt des Interesses von Atomen und Molekülen sowie makroskopischen Festkörpern ab. Dabei kann es sich etwa um die Größe von Partikeln oder ein Strukturmerkmal handeln. Bereits lange zuvor wurden Nanostrukturen erzeugt. Fein verteilte Nanopartikel (NP) aus Gold verliehen dem Rubinglas der Römer die rötliche Färbung oder auch im Stahl der Damaszener konnten Kohlenstoffnanoröhren nachgewiesen werden.^[3–5] Heute werden Halbleiter-NP zur Farbgebung in Leuchtdioden oder Flachbildschirmen eingesetzt und Kohlenstoffnanostrukturen werden Polymerwerkstoffen zur Erhöhung der Festigkeit oder der elektrischen Leitfähigkeit beigemischt.

Konzeptionell werden zwei Methoden zur Darstellung von Nanomaterialien unterschieden. Beim *Top-Down*-Verfahren wird ein Festkörper durch Anwendung physikalischer oder chemischer Prozesse zerkleinert bzw. teilweise aufgelöst. Zum Beispiel wird Graphen als eine einzelne Lage aus der Schichtstruktur des Graphit isoliert und nanoporöse Metalle werden aus ihrer Legierung mit einem unedleren Metall entlegiert.^[6,7] Dagegen werden beim *Bottom-Up*-Verfahren Atome und Moleküle zur Erzeugung von Nanostrukturen eingesetzt. Dazu lassen sich beispielhaft die Kondensation von Metallen aus der Gasphase, elektrolytische Abscheidungen und die Kolloidsynthesen zahlreicher Materialien anführen.^[8,9]

Die Besonderheiten von Nanomaterialien resultieren in ihren optischen, elektronischen, magnetischen oder mechanischen Eigenschaften. Ein wesentliches gemeinsames Merkmal ist ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Vergleich zum

¹Nach dem Titel eines Vortrages von RICHARD FEYNMAN vor der *American Physical Society*: „*There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*“^[1]

Festkörpermaterial. Das spielt besonders für deren Anwendung in der heterogenen Katalyse und Elektrokatalyse eine sehr bedeutende Rolle, wobei chemische Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Feststoff und einem flüssigen oder gasförmigen Medium stattfinden. Der Einsatz nanostrukturierter Katalysatoren ist mit einer Steigerung der Effizienz, aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen des eingesetzten Materials, verbunden.

Doch wie gelingt nun die Handhabung, im wörtlichen Sinne, „unfassbarer“ Teilchen mit der Größe von wenigen Nanometern für den Einsatz in der Katalyse? Denkbar ist eine direkte Applikation von Nanopartikeln zur Lösung der Reaktanden, wobei verschiedene beachtenswerte Aspekte des Toxizitäts- und Risikomanagements oder der Rückgewinnung des Katalysators nach Abschluss der Reaktion einer Aufskalierung oder Breitenanwendung im Wege stehen können.^[10] Außerdem können Veränderungen der Zusammensetzung der Lösung, des pH-Wertes, erhöhtem Salzgehalt oder hohe Temperaturen zur Zusammenlagerung der NP und somit zum Verlust ihrer großen spezifischen Oberfläche führen.

Mit der Fixierung auf einem Trägermaterial durch Anlagerung oder direkter Erzeugung der NP daran kann eine hohe Dispersion und große spezifische Oberfläche erhalten werden. Ein prominentes Beispiel dafür sind Elektrokatalysatoren in der Brennstoffzellentechnologie. Das Grundgerüst der Elektroden besteht aus elektrisch leitfähigem Kohlenstoff und an darauf abgeschiedenem nanopartikulärem Platin findet die Reduktion von Sauerstoff oder Oxidation von Wasserstoff statt.^[11,12] Weitere Beispiele sind Metalloxide als Trägermaterial oder die Integration von NP in Polymer-Beschichtungen für Anwendungen in der Umweltkatalyse.^[13–15] Eine neuartige Entwicklung ist die Verwendung von Mikroorganismen, Pilzen, Pflanzen oder auch isolierten Biomolekülen als Substrate für die Fixierung von Edelmetallen in nanostrukturierter Form für die zuvor genannten Anwendungen.^[16–18]

Schließlich gelingt es, auch hochporöse Netzwerkstrukturen durch Selbstassemblierung von Nanopartikeln zu erhalten und das Dispersionsmittel unter Erhaltung der Struktur zu entfernen.^[19–23] Die Entdeckung dieser Aerogele geht auf eine gewonnene Wette von SAMUEL STEPHENS KISTLER zurück, sämtliche Flüssigkeit aus einem Glas Marmelade zu entfernen, ohne dass diese schrumpft.^[24] Im Laufe der Zeit wurden neben silikatischen Aerogelen auch solche aus Metalloxiden oder Kohlenstoff hergestellt.^[25,26] Die Verwendung von Halbleiter-NP als Bausteine für Aerogele geht auf S. L. BROCK *et al.* (2004) zurück.^[27] In der Arbeitsgruppe EYCHMÜLLER *et al.* (2009) wurden erstmals NP der Edelmetalle Platin, Gold und Silber dafür eingesetzt.^[28]

Allgemein bemerkenswert ist der Erhalt der besonderen Eigenschaften der Nanopartikel auch nach dem Einbau in die Aerogel-Struktur, welche wiederum ihre eigenen Besonderheiten aufweist. So besitzen Silica-Aerogele u.a. eine geringe Wärmeleitfähigkeit, womit sie sich hervorragend als Wärmedämmung oder Hitzeschutz eignen. In der Wissenschaft werden sie in Čerenkov-Detektoren und als Sternenstaubsammler eingesetzt.^[22,25,29] Selbsttragenden reinen Edelmetall-basierten Netzwerkstrukturen wird darüber hinaus eine gute Eignung zur elektrochemischen Energiekonversion in Aussicht gestellt, da keine Korrosion des Kohlenstoffträgers an der Kathodenseite bei hohen anodischen Potentialen auftreten und dadurch verursachte dauerhafte Leistungsverluste vermieden werden.^[12,30] Andererseits besitzen Aerogele eine fraktalartige Struktur, die auf natürliche Weise unter Bedingungen des Stoff- und Energieflusses entsteht.^[12,25,26,31,32] Die damit eingebaute dynamische Prägung der Struktur wird als vorteilhaft für die Anwendung in Brennstoffzellen, Kondensatoren sowie Batterien bewertet, wozu bislang mehr konzeptionelle bzw. theoretische als praktische Ansätze vorliegen, da die gezielte Umsetzung in der Elektrodenarchitektur eine Herausforderung darstellt.^[12,33,34]

Palladium kommt in der Reihe der Edelmetalle eine große Bedeutung für technische Anwendungen zu, etwa in der Elektronik oder in Abgaskatalysatoren. Es wird weder als Schmuckmetall geschätzt noch als Wertanlage gehandelt. Zudem gibt es keine Auszeichnungen oder Jubiläen mit dem Attribut Palladium und der Marktpreis ist im Vergleich zum Platin stets geringer, was es attraktiv für den Einsatz in der Umweltkatalyse und als Elektrokatalysator macht. Außerdem zeichnet Pd-Katalysatoren eine höhere Toleranz gegenüber der Vergiftung durch Kohlenmonooxid und eine damit verbundene Eignung zur elektrochemischen Konversion alternativer Energieträger auf der Basis von Alkoholen oder Ameisensäure aus.^[12,30]

Ein Hauptanliegen der Arbeit ist die Charakterisierung von Struktur und Eigenschaften Pd-basierter Nanomaterialien, welche mit unterschiedlichen Synthesestrategien erhalten wurden. Theoretische und praktische Aspekte der grundlegend angewandten Methoden Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie Dynamischer Lichtstreuung (DLS) und deren Auswertung sind in Kapitel 1 beschrieben. Des Weiteren ist das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln genauso wie mit dem umgebenden Lösungsmittel, Molekülen oder auch einem Trägermaterial von großer Bedeutung. Das Zusammenspiel der verschiedenartigen Wechselwirkungen lässt sich mit der DLVO-Theorie betrachten und damit die Stabilität oder Instabilität von Kolloiden abwägen. Durch Selbstanordnung

von NP können sowohl geordnete als auch ungeordnete Strukturen auf einem Substrat oder frei in Lösung erhalten werden. Das Konzept der fraktalen Geometrie ermöglicht es, diese komplexen Strukturmerkmale ungeordneter Objekte wie von Aggregaten, Gelnetzwerken oder Aerogelen zu analysieren und zu beschreiben.^[25,26,31,32]

Im Kapitel 2 sind Untersuchungsergebnisse zur Synthese und Eigenschaften von Palladium-Nanopartikeln enthalten. Diese dienen als Basis- und Referenzmaterial für die übrigen Teile in dieser Arbeit. Abgeschlossen wird dieser Abschnitt mit zwei Komplexen zur Synthese von Pd-NP in organischen Lösungsmitteln und deren Integration in Polymerbeschichtungen.

Das Kapitel 3 ist der umfangreichen Untersuchung struktureller und chemischer Eigenschaften von mikrobiell synthetisierten Pd-NP gewidmet. Neben dem Vergleich ihrer Eigenschaften wie Größe, Struktur und chemischer Zusammensetzung mit denen chemisch synthetisierter Pd-NP, wird auch ihr Bildungsmechanismus durch Kontrollexperimente hinterfragt. Die Kombination von katalytisch aktiven und magnetischen Nanopartikeln ist Bestandteil von Kapitel 4. Verschiedene Strategien zur Bindung oder Erzeugung von nanopartikulärem Pd an Magnetit wurden dazu untersucht. Jeweils abschließend wird über Eignung der in den beiden Kapiteln vorgestellten Materialien für die Hydrodechlorierung von persistenten Umweltschadstoffen eingegangen. Die Selbstassemblierung von Pd-NP steht im Mittelpunkt des Kapitels 5. Dabei geht es vor allem um die Frage, inwiefern sich die Struktur der resultierenden Netzwerkstrukturen beeinflussen lässt, wozu verschiedene Parameter im Verfahren modifiziert oder variiert wurden. Die Ergebnisse werden vor dem Hintergrund der interpartikulären Wechselwirkungen und der bekannten Aggregations-Mechanismen und der fraktalen Dimension diskutiert. Des Weiteren wird über die Herstellung von Aerogel aus mikrobiellem Pd und dessen Anwendung in der elektrochemischen Oxidation von Methanol berichtet.

Außer dem ersten Kapitel ist jedem weiteren eine thematische Einleitung zur Historie, weiterführenden Grundlagen und dem aktuellen Forschungsstand vorangestellt. Genauso schließt jedes mit einem eigenständigen Resümee ab. Den Schluss der Arbeit bildet eine Zusammenfassung mit Ausblick, welche die vorliegende Arbeit als Gesamtes betrachtet und weitere Möglichkeiten zu einer gezielten Herstellung von Katalysatoren auf der Basis von Edelmetallen aufzeigen soll.

1. Grundlagen

Der erste Teil dieses Kapitels konzentriert sich auf die theoretischen Grundlagen zum Verhalten von Nanopartikeln in Suspensionen, deren Stabilität sowie Mechanismen ihrer Zusammenlagerung zur Bildung netzwerkartiger Strukturen. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Grundlagen zu den in der Arbeit hauptsächlich angewendeten Charakterisierungsmethoden Elektronenmikroskopie, Röntgenbeugung und mit Lichtstreuung dargelegt, wobei insbesondere auf die Besonderheiten bezüglich der Untersuchung von Nanostrukturen eingegangen wird.

Mit Bezug auf den ersten Teil seien an dieser Stelle kurz die wichtigsten Begriffe eingeführt, deren Verwendung von der IUPAC¹ vorgeschlagen wird.^[35] Ein Extrakt wichtiger Begrifflichkeiten für die Bezeichnung von dispergierten Nanomaterialien, deren Zusammenlagerungsprodukten, netzwerkartigen Strukturen und diesbezüglich relevanten Prozessen ist im Anhang A (S. 115) enthalten.

In der folgenden Arbeit werden die Bezeichnungen Kolloid, Sol, Dispersion, Suspension und kolloidal vorwiegend als Synonyme verwendet, da der überwiegende Teil der untersuchten dispergierten Nanomaterialien aus mindestens zwei Komponenten mit einer dispergierten festen Phase und einem flüssigen Dispersionsmedium besteht. Zudem wurde darauf geachtet, dass die bezeichneten Materialien entsprechende Größenangaben erfüllen. Je nach Größe der Struktureinheiten werden die dimensionsspezifischen Abstufungen zwischen nano-... (1 nm bis 100 nm), kolloid-... (1 nm bis 1 μ m) und mikro-... (0,1 μ m bis 100 μ m) vorgeschlagen. Die Unterscheidung in Agglomerate und Aggregate und weitere damit zusammenhängende Begriffe werden in dieser Arbeit gemäß der IUPAC-Vorschläge gepflegt, je nachdem ob schwache physikalische oder starke chemische Wechselwirkungen die untersuchten Strukturen zusammenhalten.

¹*International Union for Pure and Applied Chemistry.*

1.1. Eigenbewegung von Nanopartikeln in Suspension

Partikel in einer kolloidalen Suspension unterliegen einer ständigen zufällig ausgerichteten Bewegung, der sogenannten BROWNSchen (Molekular-)Bewegung. EINSTEIN und VON SMOLUCHOVSKY führten dies auf die thermisch verursachte Bewegung der Lösungsmittelmoleküle zurück, welche mit den dispergierten Teilchen zusammenstoßen. Im Mittel ergibt sich für jeden Freiheitsgrad (Richtung) der Bewegung eines Partikels oder Moleküls die gleiche Translationsenergie bei gegebener Temperatur T mit der BOLTZMANN-Konstante k_B :^[36a]

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad (1.1)$$

Die kinetische Energie E_{kin} und die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} (s. Gl. 1.1) dispergierter Teilchen mit der Masse m ist im Vergleich zu Lösungsmittelmolekülen wesentlich geringer. Da sich der zurückgelegte Weg von Teilchen und Molekülen aufgrund der ungerichteten Bewegung schwer nachvollziehen lässt, wurde der Diffusionskoeffizient \mathcal{D} eingeführt, um die effektive Ortsveränderung \bar{x} in der Zeit t zu beschreiben. Nach der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKY-Gleichung (1.2) steht der Koeffizient im Zusammenhang mit der mittleren Quadratwurzel der Verschiebung x eines Teilchens.^[36a,37a]

$$\bar{x} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2\mathcal{D}t} \quad (1.2)$$

Je so höher die Teilchengeschwindigkeit ist, desto größer sind auch die auftretenden Reibungskräfte. Für kugelförmige Teilchen mit dem Radius R , dispergiert in einem Lösungsmittel mit der Viskosität η gilt für den Reibungskoeffizienten $f = 6\pi\eta R$, nach STOKES.^[36a] Des Weiteren stehen Reibungs- und Diffusionskoeffizient in der Beziehung $\mathcal{D}f = k_B T$ und damit in gemeinsamer Relation zur thermischen Energie, die dem Produkt der BOLTZMANN-Konstante k_B mit der Temperatur T entspricht. Die Zusammenführung ergibt die STOKES-EINSTEIN-Gleichung:^[36a]

$$\mathcal{D} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (1.3)$$

Diese liefert den elementaren Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten \mathcal{D} und Partikelgröße R_h mit Berücksichtigung der Temperatur T und der Viskosität η des Lösungsmittels. Die Größe des Teilchens unter hydrodynamischen Bedingungen R_h schließt eine Hülle aus angelagerten Wasser- oder Stabilisatormolekülen ein. Je grö-

ßer ein Teilchen ist, desto kleiner ist dessen Diffusionskoeffizient bzw. mit steigender Temperatur wird er wiederum größer, je nachdem ob schwächere oder stärkere Reibung mit den Lösungsmittelmolekülen auftritt.

Die FICKSchen Gesetze sind die Grundlage für die Beschreibung von Diffusionsprozessen auf der Basis des Materialflusses, der aufgrund eines Konzentrationsgradienten entsteht und einer zeitlichen Änderung unterliegen kann.^[37a] Der Materialfluss \mathcal{J}_i je Einheitsfläche entspricht dem Produkt von Geschwindigkeit v_i und Konzentration c_i der Ionen oder kolloidalen Teilchen i , welche der BROWNSchen (Molekular-)Bewegung unterliegen. Nach dem 1. FICKSchen Gesetz der Diffusion (1.4) beschreibt der Diffusionskoeffizient \mathcal{D} dessen Relation zum Konzentrationsgradient einer Komponente i unter stationären Bedingungen, wobei der Konzentrationsgradient keiner zeitlichen Änderung unterliegt.

$$\mathcal{J}_i = -\mathcal{D} \frac{dc_i}{dx} \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.5)$$

Im Fall einer Zeitabhängigkeit des Gradienten ist das 2. FICKSche Gesetz (1.5) zu berücksichtigen. Für die Lösung dieser partiellen Differentialgleichung gibt es verschiedene mathematische Techniken und für einige Problemstellungen sind diese bereits ausgearbeitet in der Literatur zu finden, wie bspw. die EINSTEIN-SMOLUCHOVSKY-Gleichung (1.2).^[36b,37a]

1.2. Die DLVO-Theorie der Stabilität von lyophoben Kolloiden

Suspensionen weisen die Tendenz auf, einen Zustand im thermodynamischen Gleichgewicht durch Phasenseparation zu erreichen. Dieser zugrunde liegen die beständig wirkenden Dispersionskräfte, die auch als LONDON- oder VAN DER WAALSSche Wechselwirkungen bekannt sind.^[36c,37b,38a] Dagegen wirken in einer typischen Suspension elektrostatische Kräfte, die aufgrund der Oberflächenladungen an der Partikeloberfläche entstehen.^[36d,38b,39a] Die Triebkraft dazu ist die Minimierung der Oberflächenenergie und in der Folge tritt mitunter Präzipitation auf, welche letztendlich zur Trennung in eine feste Phase – den vorher dispergierten Teilchen und eine flüssige Phase – des reinen Dispersionsmedium führen kann.

Zur Beschreibung des Verhaltens von dispergierten Teilchen in wässrigen Suspensionen dient die DLVO-Theorie – der Stabilität von lyophoben Kolloiden.² Diese ist nach den Wissenschaftlern DERJAGUN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK benannt und auf deren teils voneinander unabhängig gewonnenen Untersuchungsergebnissen gegründet.^[40,41] Der Basisansatz der DLVO-Theorie ist die Betrachtung der Wechselwirkungsenergie \mathcal{V}_{ges} , als Summe der elektrostatischen Abstoßungsenergie \mathcal{V}_{el} und der attraktiven Dispersionsenergie $\mathcal{V}_{\text{disp}}$.^[36e,37c,38c]

$$\mathcal{V}_{\text{ges}} = \mathcal{V}_{\text{el}} + \mathcal{V}_{\text{disp}} \quad (1.6)$$

$$\mathcal{V}_{\text{ges}}(D) = \frac{64\pi k_{\text{B}} T c_{\infty} R \gamma^2}{\kappa^2} \cdot e^{-\kappa D} - \frac{A_{\text{H}} R}{12 D} \quad (1.7)$$

Die Wechselwirkungsenergie \mathcal{V}_{ges} lässt sich für den Fall zweier identischer Partikel mit dem Radius R als Funktion ihres Abstandes D nach Gleichung (1.7) auftragen.^[38d] Der linke Term in Gleichung (1.7) beschreibt den energetischen Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkung unter der Annahme von zwei planaren Elektroden in einem 1:1-Elektrolyten wie bspw. NaCl mit der Konzentration c_{∞} . Die thermische Energie ist darin als Produkt der BOLTZMANN-Konstante k_{B} und der Temperatur T enthalten. Ladungen an der Teilchenoberfläche oder auch funktioneller Gruppen adsorbierter Stabilisatormoleküle verursachen die Ausbildung einer diffusen elektrochemischen Doppelschicht. Die resultierende Oberflächenspannung $\gamma = \tanh(ze\psi_0/4k_{\text{B}}T)$ ist vom Oberflächenpotential ψ_0 abhängig, das mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche durch Gegenionen abgeschirmt wird.^[38d] Die Dicke der diffusen Doppelschicht ist durch die DEBYE-Länge κ^{-1} oder auch den DEBYE-HÜCKEL-Parameter κ gegeben.^[36d,37d,39b]

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum_i c_{i,\infty} e^2 z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_{\text{B}} T}} \quad (1.8)$$

Die DEBYE-Länge κ^{-1} gibt an, in welcher Entfernung das Potential auf den e -ten Teil absinkt. Der Zähler unter der Wurzel in Gl. (1.8) beschreibt die Ionenstärke der Ionen i mit einer entsprechenden Anzahl z_i an Elementarladungen e sowie der Konzentration $c_{i,\infty}$ im Elektrolyt. Weiterhin werden zur Berechnung die relative Permittivität im Vakuum ϵ_0 , die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Lösungsmittels ϵ_r und die

²Lyophob bedeutet: kein Lösungsmittel aufnehmend, was typisch für kolloidale Metalle und Metallhalogenide ist und nicht in jedem Fall auf Metallhydroxide zutrifft.^[39a]

thermische Energie $k_B T$ berücksichtigt. Die DEBYE-Länge beträgt je nach Elektrolyt 1 nm bis 30 nm und in reinem Wasser circa $1 \mu\text{m}$.^[38e,39c] Das Produkt κR entspricht dem Verhältnis von Partikelradius zur DEBYE-Länge und wird oft als Kenngröße und zur Fallunterscheidung verwendet (vgl. Gl. 1.24). Der DEBYE-HÜCKEL-Parameter beruht auf der Annahme von einem niedrigen Oberflächenpotentials ψ_0 in starken Elektrolyten.^[37d] Er ist Bestandteil der GOUY-CHAPMANN-Theorie zur elektrochemischen Doppelschicht, wobei die Ionen als Punktladungen angenommen werden und der Einfluss des Lösungsmittels wesentlich mit dessen Dielektrizitätskonstante ϵ_r berücksichtigt wird. Für niedrige Potentiale ($z_i \psi_0 < 25 \text{ mV}$) folgt der Potentialabfall einem exponentiellen Verlauf nach der Näherung $\psi(D) = \psi_0 \cdot \exp(-\kappa D)$ mit zunehmendem Abstand D von der Elektrodenoberfläche.^[36d]

Der rechte Term in Gleichung (1.7) beschreibt die Dispersionsenergie, die proportional zum reziproken Abstand abklingt. Die Dispersionskräfte entstehen aufgrund „der zeitlichen Unsymmetrie der Landungsverteilung durch Fluktuationen der Elektronen in einem neutralen Atomen oder Molekül“ und sind attraktiver Natur.^[36c] Die HAMAKER-Konstante A_H ist ein stoffspezifischer Wert und für ein System zweier gleichartiger Teilchen entspricht sie $\pi^2 q^2 \beta$ mit q als Anzahl der Atome je cm^3 . Die LONDONSche Konstante β entspricht dem Koeffizienten des Atom-Atom-Paarpotentials und ergibt sich aus der Summe der Polarisierbarkeit über alle Atome.^[36c,38a] Ein typischer Wert für die HAMAKER-Konstante liegt in der Größenordnung von circa 10^{-19} J .^[38a] Für Gold wurde experimentell eine HAMAKER-Konstante $A_H = 4 \times 10^{-19} \text{ J}$ ermittelt.^[41]

Die Verläufe der einzelnen energetischen Beiträge von elektrostatischer (\mathcal{V}_{el}) und Dispersionswechselwirkung ($\mathcal{V}_{\text{disp}}$) zur gesamten Wechselwirkungsenergie \mathcal{V}_{ges} sind in Abbildung 1.1 links als Funktionen des Abstandes D mit einer beliebigen Längeneinheit (LE) zweier identischer Partikel ($R = 1 \text{ LE}$) aufgetragen. Der Beitrag der VAN DER WAALSSchen Wechselwirkungen $\mathcal{V}_{\text{disp}}$ ist attraktiv und führt zu einem erheblichen Energiegewinn bei Abständen kleiner als einer LE. Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie verläuft mit umgekehrten Vorzeichen und nimmt mit zunehmenden Abstand von der Elektrodenoberfläche stetig ab, wobei geringe Teilchenabstände für das System energetisch ungünstig sind.

Die Summe attraktiver sowie repulsiver Einzelbeiträge ist als gesamte Wechselwirkungsenergie \mathcal{V}_{ges} (nach Gl. 1.6) in Abbildung 1.1 rechts dargestellt. Aufgrund der exponentiellen Abnahme der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie überwiegt ihr Beitrag insbesondere bei mittlerem Teilchenabstand. Dagegen dominieren die attraktiven Dispersionwechselwirkungen bei geringem und großem Abstand der Partikel.

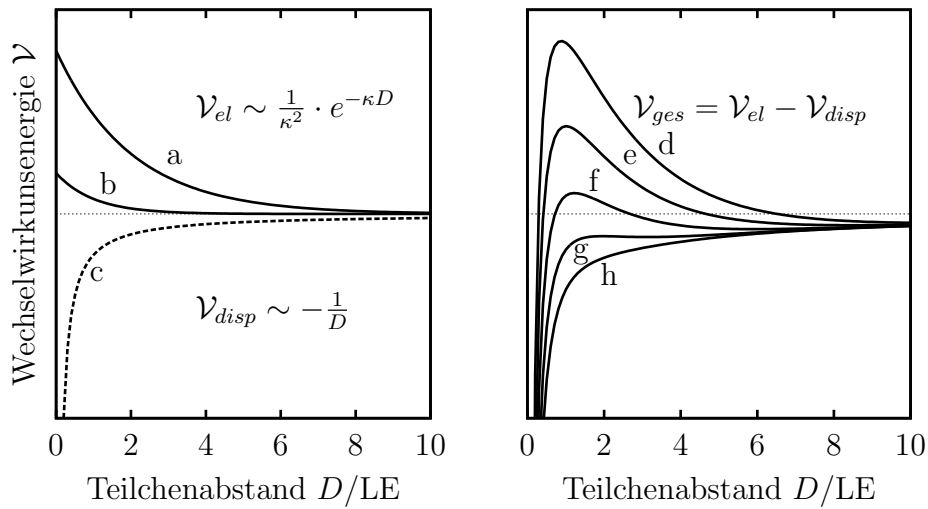


Abbildung 1.1.: Interpartikuläre Wechselwirkungen zweier identischer Partikel als Funktion des Abstandes D . Links: Darstellung der energetischen Beiträge der elektrostatischen Abstoßung \mathcal{V}_{el} (a, b), Dispersionskräfte \mathcal{V}_{disp} (c) und rechts: der gesamten Wechselwirkungsenergie \mathcal{V}_{ges} . Mit Fallunterscheidung für verschiedene Reichweiten der DEBYE-Länge κ^{-1} von 1 (b, h); 1,25 (g); 1,5 (f); 1,75 (e) und 2 (a, d) Längeneinheiten (LE).

Dies führt zur Ausprägung eines lokalen Maximums (mit \mathcal{V}_{max}), was sich mit zunehmender Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung bzw. Dicke der diffusen Doppelschicht als Energiebarriere im Annäherungsprozess zweier Partikel ausprägt, dem ein sekundäres Minimum vorgelagert ist.^[38f,41]

Die DEBYE-Länge ist maßgeblich von der Teilchenladung bzw. der resultierenden Oberflächenspannung und der Zusammensetzung des Elektrolyten abhängig. Ihre Reichweite kann mit der Zugabe von Salzen, insbesondere mehrwertiger Ionen, oder Senkung der Permittivität des Dispersionsmittels ϵ_r durch Beimischung eines weiteren verringert werden. Außerdem sollte eine Abschwächung der Oberflächenladung den Einfluss der elektrostatischen Kräfte mindern und diese kann bei Vorliegen von adsorbierter Stabilisatormolekülen mit hydrolysierbaren Gruppen auch durch Veränderung des pH-Wertes erreicht werden.

Außerhalb des klassischen Ansatzes der DLVO-Theorie gibt es weitere Kräfte, die mitunter zu berücksichtigen sind und sowohl attraktiver als auch repulsiver Natur sein

können und insbesondere bei geringem Teilchenabstand zum Tragen kommen.^[38g] Dazu zählen sowohl Solvatations-, Hydratations- als auch strukturelle Kräfte. Zum Beispiel sind bei Vorliegen von Tensiden oder makromolekularen Adsorbaten auch sterische und hydrophobe Wechselwirkungen zu berücksichtigen, die bei sehr geringem Teilchenabstand D dispersionsstabilisierend oder gar aggregationshemmend wirken können. Darüber hinaus sind in der Literatur eine Vielzahl von Ansätzen zur Berechnung der HAMAKER-Konstante für unterschiedliche geometrische Objekte zu finden genauso wie weiterführende Theorien zu den Dispersionskräften, die bspw. Interaktionen des Dispersionsmediums berücksichtigen.^[36c,37e,38a] Ebenso gibt es weitere mathematische Beschreibungen für die elektrostatischen Wechselwirkungen unterschiedlicher Elektrodenkörper und Potentialbereiche.^[36d,37b,38d]

1.3. Aggregation und die fraktale Dimension

Die Kinetik der Koagulation resultiert aus dem Zusammenspiel von BROWNScher Bewegung und interpartikulären Wechselwirkungen. Nähern sich Partikel bis auf einen sehr geringen Abstand aneinander an, so kann die Bildung von Agglomeraten oder Aggregaten stattfinden. Mit Hilfe der FICKSchen Gesetze (s. Gl. 1.4 u. 1.5) kann der Teilchenfluss und dessen zeitliche Änderung beschrieben werden. Die Zahl der Zusammenstöße eines einzelnen mit weiteren gleichartigen Teilchen, welche sich in einem Abstand D voneinander entfernt befinden, ergibt sich durch Einsetzen des 2. in die Gleichung des 1. Gesetzes zu: $8\pi\mathcal{D} \cdot Dn_1$.^[36b] Die zeitliche Abnahme der Anzahl einzelner Teilchen n_1 mit dem Diffusionskoeffizienten \mathcal{D} folgt der Beziehung (1.9):

$$-\frac{dn_1}{dt} = 8\pi\mathcal{D} \cdot Dn_1^2 \equiv k_1n_1 \quad (1.9)$$

$$\frac{d \sum_i n_i}{dt} = -\frac{1}{2}k \left(\sum_{i=1}^{i=\infty} n_i \right)^2 \quad (1.10)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{4\pi D_1 R n_0} \quad (1.11)$$

Die initiale Kinetik der Koagulation ist vergleichbar mit der einer bimolekularen Reaktion. Da zu Beginn die Anzahl, gegenüber einem Koagulat, wesentlich beweglicherer Einzelteilchen rapide abnimmt kann näherungsweise auch eine Reaktion erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 angenommen werden (vgl. Gl. 1.9).^[42] Für weitere Zusammenstöße von Primärpartikeln mit den entstandenen Zweierag-

gregaten (n_2) und auch letzterer untereinander lässt sich diese Reihe analog fortsetzen und aufsummieren. Unter der Annahme, dass alle Geschwindigkeitskonstanten ($k_1, k_{12}, k_{22}, \dots$) gleich groß sind und eine ungeordnete Struktur ohne bestimmte Orientierung der Teilchen entsteht, entwickelte VON SMOLUCHOVSKY die, nach ihm benannte, Gleichung (1.10). Ebenfalls kann davon abgeleitet die Halbwertszeit $t_{1/2}$ nach Gleichung (1.11) berechnet werden, nach der die Zahl aller nichtaggregierten Teilchen je cm^3 in einer monodispersen Suspension um die Hälfte abgenommen hat. Die geschilderte Betrachtung und die angegebenen Gleichungen (1.10) und (1.11) gelten für die Kinetik der raschen oder rapiden Koagulation. Diese findet statt, wenn keine zusätzliche Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss, um ein lokales Maximum im Verlauf der Wechselwirkungsenergie (vgl. Abb. 1.1) zu überwinden.

$$-\frac{dn_1}{dt} = \frac{8\pi\mathcal{D} \cdot Dn_1^2}{\mathcal{W}} \equiv \frac{k_1 n_1}{\mathcal{W}} \quad (1.12)$$

$$\mathcal{W} = 2 \int_2^\infty \exp\left(\frac{\mathcal{V}_{\max}}{k_B T}\right) \frac{ds}{s^2} \quad ; \text{ mit } s = D/R \quad (1.13)$$

$$\mathcal{W} \sim \frac{1}{2\kappa R} \exp\left(\frac{\mathcal{V}_{\max}}{k_B T}\right) \quad (1.14)$$

Für die Beschreibung der Kinetik der langsamen Koagulation ist diese Energiebarriere \mathcal{V}_{\max} zu berücksichtigen, da nicht jede Annäherung zweier Partikel zur Anlagerung aneinander führt. Nach DERJAGUIN und FUCHS lässt sich die zeitliche Abnahme der Primärpartikelkonzentration dann mit Gleichung (1.12) beschreiben.^[36b] Darin steht \mathcal{W} für die Relation der gesamten Anzahl von Kollisionen der Partikel zu jenen, die zur Koagulation beitragen. Nach Gleichung (1.13) wiegt \mathcal{W} die energetischen Verhältnisse der Energiebarriere relativ zur thermischen Energie $k_B T$ auf und wird deswegen auch als Kenngröße für die Beurteilung der Stabilität einer Dispersion verwendet.^[37f] Für $\mathcal{V}_{\max} = 0$ nimmt \mathcal{W} den Wert 1 an und Gleichung (1.12) beschreibt dann die rapide Koagulation (vgl. Gl. 1.9). Das Integral muss jedoch auf graphischem oder numerischen Wege gelöst werden. REERINK, VERWEY und OVERBEEK verwendeten näherungsweise Gleichung (1.14) zur Abschätzung des Koagulationsverhaltens.^[40,43]

Das Konzept der fraktalen Geometrie ist Bestandteil eines Zweiges der Mathematik, welcher sich mit der Beschreibung „zufällig“ aufgebauter Objekte beschäftigt. Ein großes Verdienst daran ist BENOIT B. MANDELBROT zuzuschreiben, der die Fraktalität zur Beschreibung komplexer Strukturen in der Natur anwandte und sein

lesenswertes Basiswerk mit dem Titel „Die fraktale Geometrie der Natur“ 1982 veröffentlichte.^[31,44] Der Grundgedanke ist die Gruppierung dieser „zufälligen“ Strukturen, die sich mit einer Erweiterungssymmetrie³ beschreiben lassen und sich nach MANDELROT „zwischen geometrischer Ordnung und geometrischem Chaos“ einordnen.^[44] Allen fraktalen Strukturen gemeinsam ist die Selbstähnlichkeit bei der Betrachtung unterschiedlich großer Ausschnitte – die sogenannte Skaleninvarianz. Zu deren Veranschaulichung seien ein paar Beispiele nach MARTIN und HURD geschildert:^[44] Wird eine gewöhnliche Kugel im Mikroskop betrachtet, so ist die Krümmung der Oberfläche bei niedriger Vergrößerung erkennbar. Bei deutlich höherer Vergrößerung erscheint die Oberfläche als eine ebene Fläche. Demnach besitzt ein kugelförmiges Objekt keine Selbstähnlichkeit, was typisch für euklidische Objekte ist. Ein weiteres prominentes Beispiel ist die Fragestellung „Wie lang ist eine Küstenlinie?“, wenn deren Länge mit einem starren Messstab abgetragen wird. Je nachdem welche Länge des Messstabes oder Zirkelspanne gewählt wird, ergibt sich eine unterschiedliche euklidische Länge, was beispielhaft für die Skaleninvarianz der Struktur steht. Ein vergleichbarer Fall ist die topologische (d-1)-dimensionale Oberfläche einer d-dimensionalen Walnuss.^[44]

$$A \sim \mathcal{R}^{d_s} \tag{1.15}$$

$$m \sim \mathcal{R}^{d_f} \tag{1.16}$$

Es wird grundlegend in Oberflächen- und Massenfraktale unterschieden, deren Fläche A oder Masse m sich entsprechend der Potenzfunktion nach den Gleichungen (1.15) und (1.16) zum Radius \mathcal{R} des betrachteten Ausschnittes verhalten.^[35,44] In den Kolloid- und Materialwissenschaften dienen die damit verbundenen Größen der fraktalen Dimension d_s und d_f zum Beispiel zur Beschreibung der Rauigkeit von Oberflächen oder Effizienz der Raumausfüllung von Strukturen.

Die Dilatationssymmetrie hat weitreichende Konsequenzen auf die physikalischen Eigenschaften der Fraktale und wirkt sich bspw. auf das Skalierungsverhalten der Dichte ρ aus:^[44] Für geometrisch geordnete Objekte wird angenommen, dass die Dichte als eine intensive Größe unabhängig von der Größe \mathcal{R} ist und sich gemäß der Relation $\rho = m/\mathcal{R}^d$ verhält. Aufgrund der strukturellen Besonderheit des Massefraktals tritt eine charakteristische Abnahme der Dichte nach der Beziehung $\rho \sim 1/\mathcal{R}^{d-d_f}$ mit zunehmender Größe auf. Demnach verflüchtigt sich das Masse des Fraktals bei unendlicher räumlicher Ausdehnung.

³Im englischsprachigen Originaltext: *Dilation symmetry* – Dilatationssymmetrie.

Mechanistische Betrachtungen zur Aggregation von Kolloiden knüpften in den 1980er Jahren an die Untersuchungen zur Kinetik der Koagulation an. Maßgeblich wurden computerunterstützte Simulationen zur Aggregatbildung und das Konzept der Fraktalen Geometrie zur Interpretation der Aggregatstrukturen einbezogen.^[31,45] Hinzu kamen experimentelle Untersuchungen mit Streumethoden zur Ermittlung der fraktalen Dimension und deren Entwicklung während der Destabilisierung der kolloidalen Dispersionen (s. Abschn. 1.4).^[44,46,47] Ebenso wurde die Auswertung von Bildern der Elektronenmikroskopie unternommen, um auf den Mechanismus rückzuschließen.^[48,49]

In den Grundzügen unterscheiden sich die Mechanismen der Aggregation und die Kinetik der Koagulation wenig voneinander: Die Teilchen kollidieren aufgrund der BROWNSchen Bewegung und die interpartikulären Wechselwirkungen sind ausschlaggebend dafür, ob sich ein Assemblat bildet oder jene sich wieder voneinander entfernen. Ähnlich der rapiden und langsamen Koagulation wird eine Unterscheidung der Mechanismen in Diffusions- und Reaktions-limitiertes Wachstum in der Dispersion vorgenommen. Dazu wurde eine Bindungswahrscheinlichkeit implementiert, welche für Reaktions-limitierte Prozesse gering ist und offensichtlich dem Parameter \mathcal{W} der kinetischen Beschreibung ähnelt. Zudem berücksichtigen die Mechanismen Kollisionen zwischen bereits vorliegenden Aggregaten mit Partikeln als auch mit weiteren Teilchenclustern. In Verbindung mit dem Konzept der fraktalen Geometrie wurde für die einzelnen Mechanismen eine charakteristische fraktale Dimension d_f ermittelt.^[32,47]

- Die **Diffusions-limitierte Aggregation** (DLA) führt durch Anlagerung einzelner Teilchen zu Aggregaten mit einer fraktalen Dimension von 2,52.
- Die **Diffusions-limitierte Cluster Aggregation** (DLCA) berücksichtigt die Aggregation von Partikelclustern mit d_f : 1,75 \cdots 1,80.
- Die **Reaktions-limitierte Aggregation** erfolgt nach dem EDEN-Mechanismus durch Zusammenlagerung einzelner Partikel: $d_f \sim 3$.
- **Reaktions-limitierte Cluster Aggregation** (RCLA) resultiert in Aggregaten mit einer fraktalen Dimension von etwa 2,1.

Die fraktale Dimension beschreibt die Abhängigkeit der Masse eines Aggregates von dessen räumlicher Ausdehnung, wobei sie als Potenz des Radius der monomeren Einheit nach Gleichung (1.16) auftritt. Für eine dichteste Kugelpackung sphärischer Partikel nimmt die fraktale Dimension den Wert 3 an, während für eine Kette aus Parti-

keln der Wert 1 zu erwarten ist.^[44] Je kleiner die fraktale Dimension ist, desto offener (weniger dicht) ist die Struktur des Aggregates oder Netzwerkes.

Die Diffusions-limitierte Cluster Aggregation (DLCA; $d_f < 1,9$) und die Reaktions-limitierte Cluster Aggregation (RLCA; $d_f > 2$) sind als zwei universelle kinetische Phänomene anerkannt, welche anhand der resultierenden fraktalen Dimension d_f unterschieden werden.^[29,50] Generell erfolgt dabei die Anbindung weiterer Teilchen und Cluster bevorzugt an der Peripherie gegenüber dem Zentrum eines bereits bestehenden Partikel-Cluster. Bei der RLCA findet zudem eine Reorganisation der Teilchen statt, die zu einer weiteren Verdichtung der Aggregatstruktur führt.

Zur Abgrenzung zwischen den Regimen der DLCA und RLCA wurde die Relation einer Bindungsenergie – im Sinne einer Energiebarriere – zur thermischen Energie $k_B T$ angeführt, um abzuschätzen, welchem Mechanismus die Aggregation folgt.^[49] Bei entsprechend niedriger Bindungsenergie ist der Prozess irreversibel und wird von der Diffusion der Teilchen dominiert. Ist die energetische Barriere gleich oder größer, befindet sich das System nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht und die Zusammenlagerung ist reversibel, da ebenso viele Bindungen zwischen Partikeln gebildet wie gebrochen werden können. Dabei tritt die Reorganisation der Teilchen auf, die zur Verdichtung der Struktur führt. Im Einklang damit ergaben experimentelle Untersuchungen eine zeitliche Veränderung der fraktalen Dimension zu höheren Werten und es wurde auch festgestellt, dass sich der Volumenanteil der dispergierten Phase auf die fraktale Dimension auswirkt.^[46,47,51,52]

1.4. Lichtstreuung an Kolloiden

Trifft elektromagnetische Strahlung auf ein Partikel, so kann diese adsorbiert, transmittiert, gebrochen, gestreut oder auch gebeugt werden. Brechung und Beugung finden statt, wenn die Teilchen größer als bzw. vergleichbar groß wie die Wellenlänge der Strahlung sind und gelten als Grenzphänomene der Lichtstreuung.^[37g] Die Streuung wird grundlegend als elastische Wechselwirkung angesehen, wobei das eingestrahlte Licht mit der gleichen Frequenz abgestrahlt wird.

$$\mathcal{T} = \frac{1}{\mathcal{I}_0} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \mathcal{I}(\theta) r^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (1.17)$$

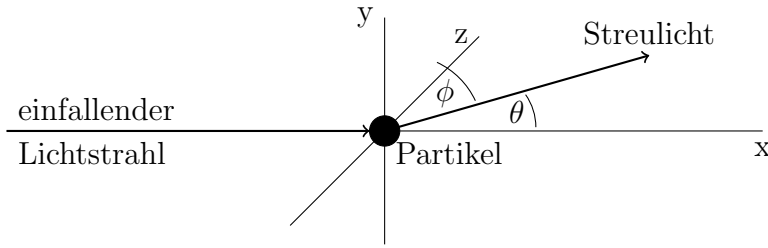


Abbildung 1.2.: Messprinzip der statischen Lichtstreuung.

Passiert nun ein Lichtstrahl mit der Intensität \mathcal{I}_0 die Suspension, wird er aufgrund von RAYLEIGH- oder MIE-Streuung an Makromolekülen bzw. dispergierten Teilchen in alle Richtungen gestreut. Die Turbidität \mathcal{T} (s. Gl. 1.17) dient als Maß für das gestreute Licht $\mathcal{I}(\theta)$. Die Integration erfolgt dabei im Abstand r zur Probe über die beiden Raumwinkel θ und ϕ , die sich entlang bzw. normal zum Nullstrahlverlauf aufspannen.^[37h] Auf Basis der Streutheorie von RAYLEIGH kann damit die molare Masse von Makromolekülen erhalten werden. Die Anwendung der MIE-Theorie für Kolloide ist dagegen komplexer und wird deswegen in der Praxis selten durchgeführt, weil sich andere Methoden wie bspw. die Dynamische Lichtstreuung bewährt haben.

$$\mathcal{I}(q) = N^2 P(q) S(q) \quad (1.18)$$

$$S(q) = F(qR) \sim 1/(qR)^{d_f}; \quad \text{für } qR \gg 1 \quad (1.19)$$

Die resultierende winkelabhängige Intensität des Streulichtes $\mathcal{I}(q)$ ist nach Gleichung (1.18) abhängig von der Zahl der Streuobjekte N sowie dem spezifischen Form- und Strukturfaktor $P(q)$ bzw. $S(q)$. Für ein Massefraktal mit der fraktalen Dimension d_f nimmt der Strukturfaktor die Form nach Gl. (1.19) an.^[44] Dies soll als grundlegende Betrachtung für Lichtstreuexperimente unter statischen Bedingungen genügen. Für Messungen wird die winkelabhängige Intensität, häufig im Kleinwinkelbereich nahe des austretenden Nullstrahles, detektiert. Außerdem gibt es zahlreiche Variationen dieser Methode mit Streuung von Licht, Röntgen- oder Neutronenstrahlung; von der statischen Lichtstreuung (SALS) über die Klein-/Weitwinkelröntgenstreuung (SAXS, WAXS) bis hin zur Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS).⁴

Die Bewegung der Partikel relativ zum Betrachter (Detektor) ruft eine Verschiebung der Frequenz ω des abgestrahlten Lichtes hervor, die als DOPPLER-Effekt bekannt

⁴Small Angle Light Scattering - SALS; Small / Wide Angle X-ray Scattering - SAXS / WAXS; Small Angle Neutron Scattering - SANS

ist.^[37g,i] Diese ist proportional zur Geschwindigkeit der dispergierten Teilchen und resultiert in einer Abnahme der Intensität und einer Verbreiterung des Signals im Frequenzspektrum. Dessen Halbwertsbreite $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ steht nach Gleichung (1.20) in Zusammenhang mit dem Diffusionskoeffizienten \mathcal{D} , aus dem die Größe der Partikel nach der STOKES-EINSTEIN-Gleichung (1.3) erhalten werden kann. Die Auswertung des Frequenzganges ist das grundlegende Messprinzip der quasi-elastischen Lichtstreuung (QUELS) oder auch Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCR).^[37i]

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}q^2 \quad (1.20)$$

Moderne Messgeräte zur Untersuchung mit Dynamischer Lichtstreuung (DLS) werten zur Größenermittlung die Fluktuationen der Streulichtintensität aus, die aufgrund der BROWNSchen Bewegung in zeitlicher Relation zum Ortswechsel der Teilchen auftreten. Zur Analyse der Intensitätsschwankungen wird eine Autokorrelation angewendet. Diese summiert die Produkte der Streulichtintensitäten \mathcal{I}_S zu verschiedenen Zeitpunkten t und $t + \tau$ über alle Zeitpunkte und vergleicht sie mit der zeitgemittelten Streulichtintensität $\langle \mathcal{I}_S \rangle_t$:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle \mathcal{I}_S(t) \rangle \langle \mathcal{I}_S(t + \tau) \rangle}{\langle \mathcal{I}_S \rangle_t^2} \quad (1.21)$$

$$g^{(2)}(\tau, q) = 1 + e^{-2\mathcal{D}q^2\tau} \quad (1.22)$$

Für monodisperse sphärische Partikel und unter Ausschluss von Mehrfachstreuung klingt die Autokorrelationsfunktion mit einem exponentiellen Verlauf nach Gleichung (1.22) ab. Darin ist \mathcal{D} der Diffusionskoeffizient und q der Betrag des Streuvektors mit $q = 4\pi n/\lambda \cdot \sin(\theta/2)$ mit der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes λ und dem Brechungsindex n des Dispersionsmediums. Der hydrodynamische Radius R_h lässt sich aus dem erhaltenen Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der STOKES-EINSTEIN-Beziehung (1.3) ermitteln.

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N \left[g^{(1)}(\tau_j) - \sum_{i=1}^M b_i \exp(-\Gamma_i \tau_i) \right] \quad \{b_i, \Gamma_i \geq 0\} \quad (1.23)$$

Zur Analyse der Autokorrelationsfunktion wurden verschiedene Methoden entwickelt und als eine Übersicht dazu sei die Veröffentlichung von HASSAN *et al.* empfohlen.^[53] Die Methode der Cumulanten ist nur für schmale monomodale Größenverteilungen

anwendbar. Bei Vorliegen einer polydispersen Suspension ist es dagegen notwendig, die Autokorrelationsfunktion als aus mehreren Komponenten j zusammengesetzt zu betrachten. Die Analysemethoden basieren im Wesentlichen darauf, die einzelnen Beiträge zu ermitteln. Dazu wird bspw. die Optimierung anhand der kleinsten Fehlerquadrate (NNLS, *non-negatively constrained least-squares*) eingesetzt. Die Minimierung von χ^2 anhand des mathematischen Ausdruckes in Gl. (1.23) erfolgt durch Ermittlung der Koeffizienten b_i und Γ_i für einen Satz diskreter exponentieller Abklingfunktionen. Weitere Methoden basieren auf iterativen Ansätzen anhand der Ermittlung der Beiträge von Eigenfunktionen (*Exponential Sampling*) oder beziehen Gewichtungsfunktionen mit ein (CONTIN).

$$v_S = \frac{-\epsilon_0 \epsilon_r \zeta E_F}{\eta} \quad (\kappa R \gg 1) \quad (1.24)$$

$$v_S = \frac{2}{3} \cdot \frac{-\epsilon_0 \epsilon_r \zeta E_F}{\eta} \quad (|\zeta| < k_B T/e; \kappa R \ll 1) \quad (1.25)$$

Wird nun ein äußeres elektrisches Feld mit der Feldstärke E_F angelegt, erfahren die Partikel eine gerichtete Bewegung hin zu einer der Elektroden, gegenüber der die BROWNSche Bewegung vernachlässigbar gering ist. In der Fachliteratur wird oft die Geschwindigkeit normiert auf die elektrische Feldstärke als elektrophoretische Mobilität μ_{el} angegeben. Die Richtung und Geschwindigkeit sind abhängig vom Vorzeichen der Oberflächenladung bzw. dem ζ -Potential sowie dem Radius R der Teilchen. Mit Hilfe der Gleichungen (1.24) und (1.25) lässt sich nach VON SMOLUCHOWSKY bzw. HÜCKEL das ζ -Potential aus der Geschwindigkeit v_S ermitteln. Je nach Relation von DEBYE-HÜCKEL-Parameter und Partikelradius (κR) ist Gleichung (1.24) oder (1.25) die bessere Näherung zur Ermittlung des ζ -Potentials. Nanopartikel-Suspensionen liegen meist im Übergangsregime ($\kappa R \sim 1$), wofür HENRY und OHSHIMA Korrekturkoeffizienten einführen.^[54–56]

Die vorgestellten Methoden zur Untersuchung der Lichtstreuung an Kolloidsuspensionen sind unter entsprechenden Voraussetzungen anwendbar: Eine Grundannahme ist, dass elastische Streuprozesse stattfinden und die Teilchen weder interagieren noch Mehrfachstreuung auftritt. Die oben angeführten Gleichungen gelten zudem für sphärische Partikel.

Treten Lichtabsorption oder Sedimentation der Teilchen auf, kann dies die Messaufnahme erheblich erschweren oder unmöglich machen. Abhilfe schaffen bspw. die Wahl einer geeigneten Lichtquelle mit einer Wellenlänge abseits des Absorptionsbereiches

bzw. der Zusatz von Tensiden.^[53] Große Partikel verursachen eine hohe Streulichtintensität, welche den Detektor beschädigen kann. Außerdem senkt diese die Sensitivität für die eigentlich interessante Fraktion mit einer Größe im Nanometerbereich. Die intensitätsgemittelten Größenverteilungen, welche mit Dynamischer Lichtstreuung erhalten werden, sind zudem prinzipiell mit einer Verzerrung zu höheren Werten behaftet.^[53]

Schließlich gilt es hervorzuheben, dass die Ergebnisse der Lichtstreuemethoden eine Eigenschaft der dispergierten Partikel bzw. deren Suspension beschreiben und dementsprechend immer in Relation zum Bezugssystem stehen. Dies bedingt eine sorgfältige Wahl der Untersuchungsbedingungen, um Ergebnisse vergleichen zu können. Gegebenenfalls ist die Ermittlung des Brechungsindex und der Viskosität des verwendeten Dispersionsmediums mitunter in Abhängigkeit von der Temperatur dazu notwendig.

1.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist eines der bedeutendsten und am weitesten verbreiteten bildgebenden Verfahren zur Erforschung nanostrukturierter Objekte. Über die Form, Gestalt und Anordnung hinaus lassen sich in der Durchstrahl-Anordnung bei der Transmissionmissionselektronenmikroskopie (TEM) auch Informationen über die Kristallstruktur gewinnen. In Verbindung mit weiteren Methoden wie der Röntgen- oder Elektronenspektroskopie ist die Analyse der chemischen Zusammensetzung möglich. Durch Abtasten der Probe mit einem gebündelten Elektronenstrahl ist auch eine Kartierung der Informationen möglich, welche beim *Scanning*-TEM (S-TEM) genauso wie bei der klassischen Rasterelektronenmikroskopie (REM) angewendet wird. Die Weiterentwicklung zur hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) ermöglicht die Abbildung im Subnanometerbereich bis hin zu einzelnen Atomen.

Die Abbildung von Objekten mit TEM funktioniert analog zur Bildentstehung im Lichtmikroskop, weswegen die Bezeichnungen einzelner Bauteile der Mikroskope sehr ähnlich sind: Die emittierte Strahlung einer Quelle wird durch eine konzentrische Anordnung von Linsen und Blenden geführt und auf einen Schirm projiziert. Dabei passiert der Strahl das Präparat und das entstandene Bild wird schließlich auf einem Leuchtschirm abgebildet und kann mittels einer Kamera oder eines Detektors aufgenommen werden.

Zur Bündelung und Aufweitung des Elektronenstrahls werden Magnetfelder angelegt, in denen die Elektronen eine Ablenkung von ihrer Bahn erfahren. Durch gezielte

Anordnung und Ausrichtung der Magnetfeldspulen funktionieren die Magnetfelder analog zu optischen Linsen, die das Licht sammeln oder zerstreuen. Beim Elektronenmikroskop erübrigt sich der Linsenwechsel, um eine andere Vergrößerung auszuwählen, da die Brennweite über die Elektronik einstellbar ist. Die Blenden bestehen aus Lochstreifen, welche nur einen Teil des Elektronenstrahls passieren lassen und deren praktische Zwecke sind folgende: Mit der Kondensorblende kann die Intensität des Elektronenstrahls oder die Strahlungsdosis reguliert werden. Die Objektivblende dient dazu, Streustrahlung vom Objekt auszuschließen und damit auch mehr oder weniger Kontrast einzustellen.

$$C = \frac{H - H_0}{H_0} \quad (1.26)$$

$$T = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \quad (1.27)$$

$$I_1 = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{N_A}{A_u} \sigma \rho t\right) \quad (1.28)$$

Der Kontrast C ist definiert als die prozentuale Abweichung der Helligkeit H von der Untergrundhelligkeit H_0 des unbeeinflussten Elektronenstrahls (Gl. 1.26).^[57a] Die Transparenz T eines Materials ist auf Basis der Intensitäten I_i ähnlich definiert (Gl. 1.27). Dafür werden die Elektronen, die das Objekt einschließlich der Objektivblende passieren (I_1), relativ zur Intensität I_0 des beleuchtenden Strahls bilanziert. Dieser wird auf dem Weg durch das Objekt aufgrund von elastischen und inelastischen Streuprozessen exponentiell geschwächt und die entstandene Streustrahlung wird von der Objektivblende ausgeblendet.

Die resultierende Intensität I_1 hängt nach Gl. (1.28) von der Atommasse A_u , Dichte ρ und Dicke t des Probenmaterials ab. Neben der AVOGADRO-Konstante N_A steht in Gleichung (1.28) der effektive Streuquerschnitt σ . Dieser berücksichtigt unter anderem den Radius der Objektivblende, die Beschleunigungsspannung und den spezifischen elektrischen Widerstand des Materials. Objekte erscheinen deswegen dunkler in der Abbildung, wenn sie schwerere chemische Elemente enthalten, da die Elektronen stärker gestreut werden und dementsprechend weniger den Leuchtschirm erreichen.

Die Elektronenbeugung mit konvergentem Strahl – (SAED)⁵ ist ein einfaches Mittel zur Untersuchung der Kristallstruktur mit TEM.^[57b] Durch die Beugung der Elektronen an einer Kristallgitter entsteht analog zur Röntgenbeugung ein Interferenz-

⁵*Selected Area Electron Diffraction*. Ebenso ist für die Elektronenbeugung mit konvergentem Strahl auch die Bezeichnung CBED (*Convergent Beam Electron Diffraction*) gebräuchlich.^[57b]

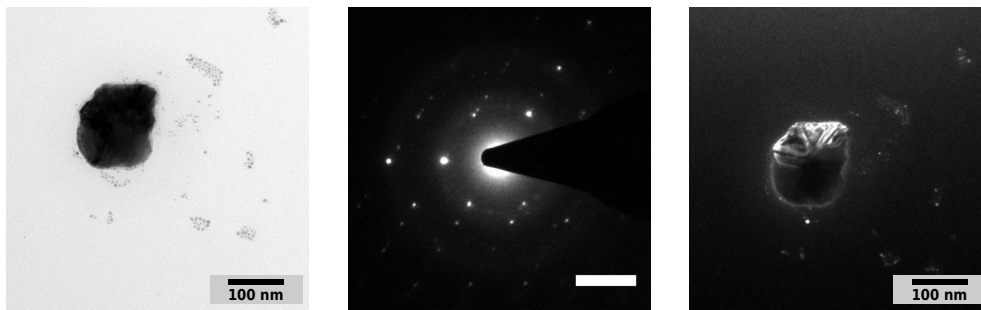


Abbildung 1.3.: Verfahren zur Bildgebung mit TEM am Beispiel von Pd-Nanopartikeln mit einem großen Kristallit: Hellfeldabbildung (links), Elektronenbeugungsbild (mittig, Skalenbalken 5 nm^{-1}) und Dunkelfeldabbildung (rechts).

bild (vgl. Abschn. 1.6). Dieses besteht bei bildgebenden Strahlengang in der hinteren Fokusebene der Objektivlinse. Durch Fokussierung des Strahls kann es auf dem Leuchtschirm abgebildet werden (vgl. Abb. 1.3 mittig). Eine zusätzliche Auswahlblende befindet sich im Strahlengang auf der Höhe des hinteren Zwischenbildes. Mit deren Hilfe können Beugungsbilder von unterschiedlich großen Bereichen der Probe abgebildet werden.

Findet die Streuung an einem Kristallgitter statt, so wird dies auch als Beugungs-
kontrast bezeichnet.^[57c] Die entstehenden BRAGG-Reflexe können für die Bildgebung mittels der Objektivblende ausgewählt oder ausgeschlossen werden. Ausgehend vom Beugungsbild mittig in Abbildung 1.3 kann nur der Nullstrahl oder einer der darum herum angeordneten Reflexe ausgewählt werden. Die Auswahl und Aufweitung des Nullstrahles im Zentrum des Beugungsbildes ergibt eine Hellfeldabbildung (links) frei von Artefakten der Braggreflektionen. Durch Auswahl einer bestimmten Reflexlage im Beugungsbild mit der Objektivblende kann eine Dunkelfeldabbildung erhalten werden (rechts). Die Information wird in beiden Fällen auf die Bereiche der Probe reduziert, die entweder den Elektronenstrahl nur transmittieren oder zur Beugung des ausgewählten BRAGG-Reflexes beitragen.

Insbesondere die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht es, Netzebenen einer kristallinen Phase direkt im Hellfeld-Bild abzubilden. Die Ermittlung des Netzebenenabstands erfolgt entweder direkt in der Abbildung oder aus dem FFT-Bild (*Fast Fourier Transformation*). Die FOURIER-Analyse fußt darauf, dass eine periodische Funktion als eine unendliche Reihe von harmonischen Funktionen darstellbar ist und die FOURIER-Transformation bildet die Lichtverteilung im Winkelraum ab, was dem Beugungsbild im reziproken Raum entspricht.^[57d]

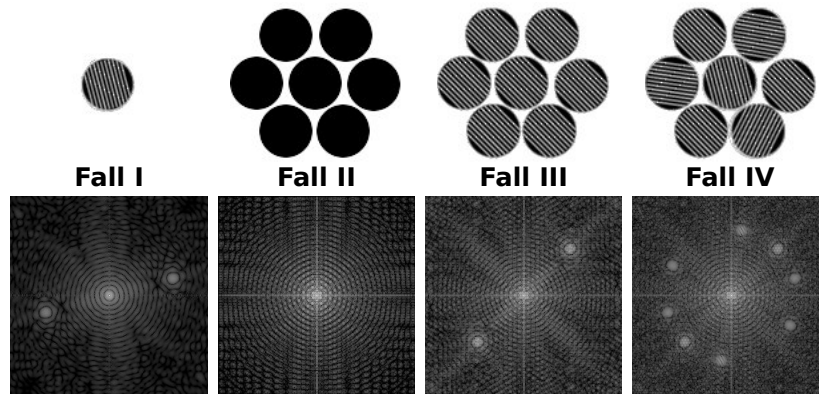


Abbildung 1.4.: Fallunterscheidung zur FFT – *Fast Fourier Transformation* anhand von Abbildungen (obere Reihe) mit unterschiedlichen periodischen Merkmalen: Interferenz aufgrund von Netzebenen (Fall I), regelmäßigen Anordnung der Objekte (Fall II) sowie deren Überlagerung (Fälle III, IV). Die FFT-Bilder (untere Reihe) wurden mit ImageJ erzeugt.^[58]

Die FOURIER-Transformation lässt sich anhand der Illustration in Abbildung 1.4 für verschiedene Fälle (I bis IV) der Anordnung eines Objektes (siehe Fall I) verdeutlichen: Dieses ist einem Partikel mit einer „sichtbaren“ Netzebene nachempfunden. Das periodische Merkmal aufgrund der Beugungsinterferenz an einem Kristallgitter äußert sich in einer regelmäßigen Schraffur bei der Abbildung mit TEM. Das äußert sich im FFT-Bild (darunter) in einem Reflexpaar, das symmetrisch um den Zentralreflex angeordnet ist. Die periodische Anordnung (II) von mehreren gleichen Objekten erzeugt dagegen Reflexe bei kleineren Winkeln. Dies veranschaulicht die Vorstellung vom reziproken Raum und Fall III zeigt, dass sich die verschiedenen periodische Merkmale überlagern. Die zufällige Ausrichtung der Netzebenen mehrerer Objekte (IV) führt zu einer ringförmigen Anordnung der Reflexe um das Zentrum und bei einer viel größeren Anzahl letztendlich zu geschlossenen Ringen im Beugungsbild (vgl. Abb. 1.3, mittig u. Abb. 3.8).

Bei der Durchstrahlung mit TEM werden vor allem zweidimensionale Strukturinformationen von einem kleinen Ausschnitt der Probe erhalten. Für eine detaillierte Untersuchung mag genau dies von Interesse sein, jedoch ist die Untersuchung mehrerer Probenstellen für umfassende Informationen über die vorliegenden kristallographischen Phasen notwendig. Außerdem ist die Anwendung der TEM mit einer thermischen Belastung der Probe verbunden. Dadurch kann es u. a. zu Phasenumwandlungen kommen. Des Weiteren wird die thermische Bewegung der Atome im Kristallgitter

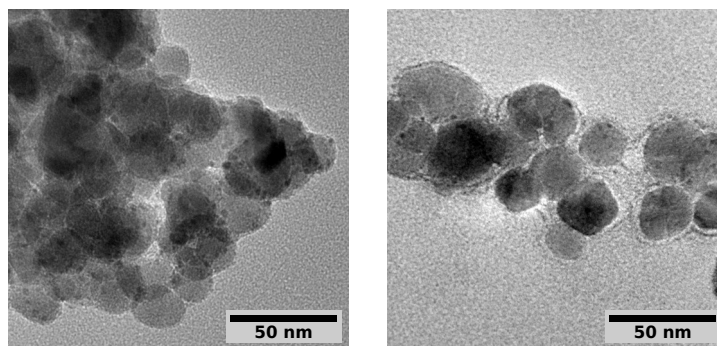


Abbildung 1.5.: Kontrastverstärkung an einem Palladium-Magnetit-Komposit und der daran erzeugten Lipid-Beschichtung ohne (links) sowie mit (rechts) *Staining* nach FLORIS.^[60]

erhöht und dadurch diffuse thermische Streuung verursacht.^[57e] Dies kann die Aufnahme genügend guter Reflexe für eine Kristallstrukturanalyse erschweren.^[59a]

Zur Erhöhung des Kontrastes von organischem Material werden Präparate für die TEM mit Lösungen von Schwermetallsalzen nachbehandelt werden. Das sogenannte *Staining* wird vor allem in der Biologie angewandt. Die Ionen eines Schwermetalls, welche eine Erhöhung des Kontrastes nach Gl. (1.28) hervorrufen, binden dabei teils spezifisch an organische Bestandteile. Je nach Methode kann ein positives oder negatives Abbild erzeugt werden.

Zum Beispiel konnte damit die Bildung von Lipidfilmen an Nanostrukturen mit TEM nachgewiesen werden (s. Abb. 1.5): Nach FLORIS *et al.* wurden die Präparate eines kommerziell erhältlichen Palladium-Magnetit-Komposit (links) und einer daran erzeugten Lipid-Beschichtung mit einer Lösung von Wolframatophosphorsäure behandelt (rechts).^[60] Das hinzugefügte Reagenz erzeugte ein positives Abbild der organischen Hülle, welches als eine dunkle Färbung um die Nanopartikel erkennbar ist.

In der Biologie werden auch weit komplexere Methoden zur Fixierung und Kontrastverstärkung angewandt. Dabei werden häufig Uranylacetat und Osmiumtetroxid als *Staining*-Reagenzien eingesetzt.^[61] Bei deren Anwendung sind aufgrund ihrer Giftigkeit und Gefährlichkeit entsprechende Vorsichtsmaßnahmen zu beachten.

Moderne Computerprogramme wie *ImageJ* bieten umfangreiche Funktionen zur manuellen und automatisierten Auswertung von Bilddaten.^[58] Zur Ermittlung der fraktalen Dimension d_f aus TEM-Bildern wurde eine Rasterzählmethode⁶ verwendet, deren Anwendung in Abbildung 1.6 gezeigt ist. Aus dem Rohbild wurde zunächst

⁶Näheres zur Funktionsweise: <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/fractalac/FLHelp/BoxCounting.htm> (01.01.2019).

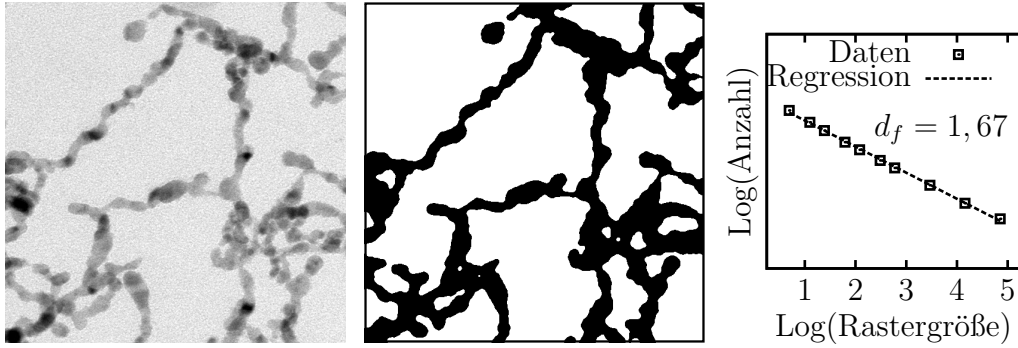


Abbildung 1.6.: Ermittlung der fraktalen Dimension anhand eines Bildausschnittes (links) mit 200 nm Kantenlänge; die Auswertung des Binärbildes (mittig) mit Rasterzählung ergab in der doppeltlogarithmischen Auftragung (rechts) eine typische lineare Abhängigkeit der Zählrate von der Maschenweite des Rasters.

ein Ausschnitt mit möglichst wenig Überlagerung der Struktureinheiten ausgewählt, durch wiederholtes Weichzeichnen und Binarisieren ein Binärbild erzeugt und darauf die Rasterzählmethode angewendet. Dabei wird das Bild durch Gitter mit unterschiedlicher Maschenweite aufgeteilt, die Strukturinformation gerastert und die jeweils schwarzen Kästchen ausgezählt, welche die Masse der vorliegenden Struktur repräsentieren. Die doppeltlogarithmische Auftragung der Kästchenanzahl gegen die Maschenweite des Rasters ergibt einen linearen Verlauf nach dem Skalierungsgesetz in Gl. (1.16), wenn die Masseverteilung im Bild der eines Massefraktals entspricht. Aus dem Anstieg der Regressionsgeraden ergibt sich dann die fraktale Dimension.

1.6. Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit der Röntgenpulverdiffraktometrie werden von einem Material Informationen über dessen Kristallstruktur, Zusammensetzung und auch die Kristallitgröße gewonnen. Das Grundprinzip der Röntgenbeugung beruht auf der Wechselwirkung von kurzwelliger Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge λ im Bereich der Atomabstände liegt ($\lambda_{\text{Cu},K\alpha_1} = 1,540\,51\,\text{\AA}$).^[59b] Das Auftreten konstruktiver Interferenz verstärkt die Streuwellen zu einem messbaren Signal.^[59c] Die BRAGGSche Gleichung (1.29) beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d_N mit dem Winkel θ , unter dem die Streuwellen in Phase sind und deren Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt.^[59d]

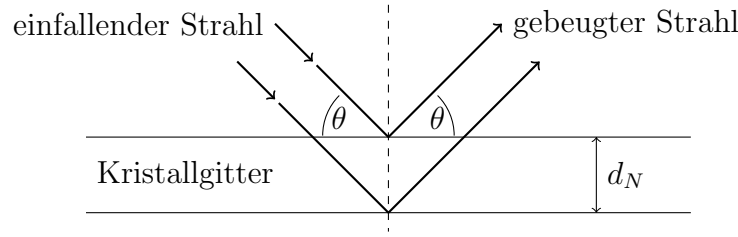


Abbildung 1.7.: Schema zu Röntgenbeugung an einem Kristallgitter.

$$2d_N \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1.29)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [h^2 + k^2 + l^2] \quad (1.30)$$

Die quadratische Form der BRAGGSchen Gleichung (1.30) gibt den Zusammenhang zwischen dem Beugungswinkel θ sowie den MILLERSchen Indizes hkl der Netzebenen wieder und gilt für eine kubische Kristallstruktur mit dem Gitterparameter a .^[59d] Mit ihrer Hilfe lassen sich anhand der Beugungswinkel der Reflexe sowie der MILLERSchen Indizes der Gitterparameter ermitteln und umgekehrt das Beugungsmuster einer Kristallstruktur theoretisch berechnen.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (1.31)$$

Im Falle von Nanostrukturen ist eine Grundannahme der Röntgenbeugung nicht mehr erfüllt, weil das Gitter mit der periodischen Anordnung von Atomen nicht unendlich weit ausgedehnt ist. Vergleichsweise besitzt ein Kristallit mit 0,1 mm bis 0,5 mm (10^{-4} m) Kantenlänge etwa 10^{15} Gitterpunkte, während ein Nanopartikel mit 20 nm (2×10^{-9} m) Größe nur noch circa 20 Elementarzellen aufweist.^[59c] Aufgrund dessen tritt eine Verbreiterung b der Reflexe auf, deren Zusammenhang mit der Kristallitgröße L die SCHERRER-Gleichung (1.31) beschreibt.^[62,63] Darin ist K die SCHERRER-Konstante, deren Wert für sphärische Nanopartikel 0,9 bis 1 beträgt.

Die Vorstellungen der Röntgenbeugung nach M. v. LAUE, W. H. und W. L. BRAGG beruhen auf der Annahme von punktförmigen Beugungszentren. Röntgenstrahlung wechselwirkt tatsächlich mit der Elektronenhülle, woraus unterschiedlich hohe Intensitäten für verschiedene chemische Elemente abhängig von der Ordnungszahl Z resultieren.^[59e] Zur exakten Beschreibung werden Atomformfaktoren und komplexere Auswertungsmethoden wie eine RIETFELD-Verfeinerung verwendet.

2. Edelmetall-Nanopartikel

Der CASSIUSsche Purpur ist eine der bekanntesten und frühesten Anwendungen von Edelmetallen in nanopartikulärer Form und wurde für die Erzeugung des sogenannten Rubinglases in der frühen Neuzeit verwendet.^[3] Durch Erzeugung von kolloidem Gold in der Schmelze wurde ein rot erscheinendes Glas gewonnen, dessen Färbung auf den fein verteilten Goldpartikeln im Glas beruht. Dem begehrten Edelmetall und der Herstellung von kolloidalem Gold gilt schon lange ein reges Interesse, das bis heute andauert.^[3,64–66] Eine der ersten mechanistischen Studien zur Herstellung von Goldsolen mit verschiedenen Methoden wurde von TURKEVICH *et al.* im Jahr 1951 veröffentlicht.^[65] Ein darin beschriebenes Verfahren, das heute als TURKEVICH-Methode bezeichnet wird, basiert darauf, eine Lösung mit Goldsalz und Citrat (Salz der Zitronensäure) zu erhitzen. Dabei lässt sich in der Reaktionslösung eine Veränderung ausgehend von einem gelblichen über einen purpurnen zu einem rötlichen Farbton beobachten. Ursache dafür sind die Oberflächenplasmonen der entstehenden Nanopartikel. Dieses Verfahren ist immer wieder Gegenstand aktueller Untersuchungen, um mechanistische Studien durchzuführen und die Eigenschaften der Goldsole zu optimieren.^[66–69]

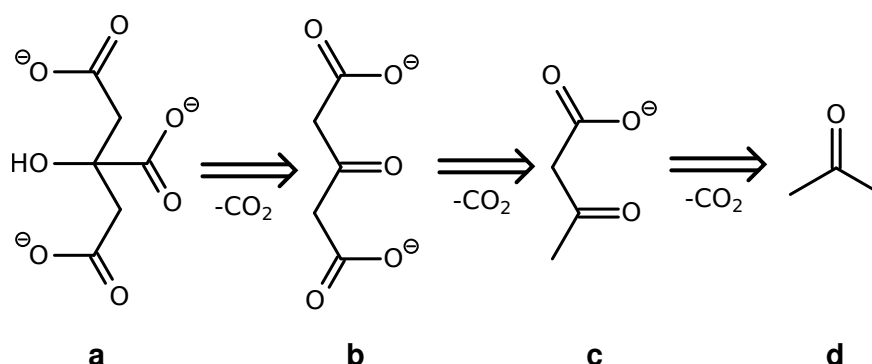


Abbildung 2.1.: Reaktionsschema der stufenweisen Oxidation des Citrat (a) zu Acetondicarboxylat (b), Acetoacetat (c) und Aceton (d) mit Entstehung je eines Molekül Kohlendioxid.

Durch Reduktion der Gold(III)ionen im vorliegenden Tetrachlorokomplex $[\text{AuCl}_4]^-$ entstehen Partikel aus metallischem Gold. Das Reduktionsmittel Citrat wird dabei in aufeinander folgenden Reaktionen stufenweise oxidiert, die in Abbildung 2.1 skizziert sind. Die Molekülstruktur des Citrat (a) besteht aus einer Kette von fünf Kohlenstoffatomen mit zwei endständigen Säuregruppen. In deren Mitte befinden sich eine weitere Carboxyl- und eine Hydroxidgruppe daran gebunden. Im ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der durch Zufuhr von Energie oder Zugabe von Oxidationsmitteln initiiert werden muss, entsteht Acetondicarboxylat¹ (b).^[67,69,70] Bei der weiteren Oxidation entstehen nacheinander Acetoacetat (c) sowie leicht flüchtiges Aceton (d) und bei jedem Schritt entsteht Kohlendioxid.^[65,70,71]

In seiner zweiten Rolle erfüllt das verbliebene Citrat die Funktion des Stabilisators. Dabei sind eine endständige und die mittlere Carboxylatgruppe zur Oberfläche des Partikels orientiert.^[70,72] Die übrige dritte Carboxylgruppe ist von der Metalloberfläche weg in die umgebende Lösung gerichtet. An diese können sich weitere Citratanionen über Wasserstoffbrückenbindungen anlagern.^[72] Die dritte Rolle des Citrat ist die Pufferung des pH-Wertes vor allem während der Synthese als auch in der Suspension.^[68] Nach bestem Wissen ist bisher über die Reduktion mit Citrat nur für die Herstellung von Silber- und Gold-Kolloiden berichtet worden.

Eine weitere oft angewandte Methode zur Herstellung von Edelmetall-NP geht auf BROWN *et al.* zurück und wurde u.a. von BIGALL *et al.* aufgenommen, um Sole von Gold, Silber, Platin sowie Palladium darzustellen.^[28,73,74] Dabei wird Natriumborhydrid als Reduktionsmittel eingesetzt und das Citrat fungiert somit nur noch als Stabilisator und pH-Puffer. Nanopartikel, die mit dieser Methode erhalten werden können, haben typischerweise eine Größe von etwa 5 bis 20 nm je nach verwendetem Edelmetall.

Da das Citrat nicht bevorzugt an eine der Facetten der Kristallstruktur adsorbiert, haben die Partikel typischerweise eine kugelförmige – sphärische Gestalt. Unter Verwendung anderer Stabilisatoren und auch nichtwässriger Lösungsmittel gelingt es Nanomaterialien bspw. in der Form von Plättchen, Würfeln, Sternen, Stäbchen oder Drähten herzustellen.^[75–77]

Die oben beschriebenen Verfahren dienen zur einstufigen Synthese von Partikeln, wobei deren homogene Keimbildung und Wachstum in derselben Reaktionslösung erfolgen.^[77,78] Bei der Strategie des keimvermittelten Wachstums werden diese Nano-

¹Acetondicarboxylat wird auch als Dicarboxyacetone, 3-Oxoglutarat oder β -Ketoglutarat bezeichnet. Der vorgeschlagene englische IUPAC-Bezeichnung für die Säure lautet: *3-Oxopentanedioic acid*.

partikel als Substrat für die heterogene Nukleation eingesetzt und Edukte für das weitere Wachstum hinzugeführt. Dadurch können gezielt Partikel mit einer regelmäßigen Form und Größe hergestellt werden, die bspw. für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS) von Interesse sind.^[74,79,80] Der Durchmesser der finalen Kolloide $d_{NP,n}$ lässt sich nach Gleichung (2.1) anhand der Größe der Keime $d_{NP,0}$ und der Menge an ionischem (m_i) und metallischem Edelmetall (m_m) in der Reaktionslösung abschätzen:^[65]

$$d_{NP,n} = d_{NP,0} \sqrt[3]{\frac{m_i + m_m}{m_m}} \quad (2.1)$$

Zur oberflächenaktivierten Metallabscheidung wurden verschiedene Strategien mit *L*-Ascorbinsäure entwickelt, um größere Platin- und Goldpartikel darzustellen.^[74,80] In der Arbeit von ZIEGLER *et al.* wurde eine peristaltische Pumpe verwendet, um der Keimlösung die Lösungen des Metallpräkursors und der Ascorbinsäure getrennt zuzuführen. Eine weitere Methode zur Gewinnung von großen Pd-Kolloiden wurde von CHEN *et al.* unter Verwendung von Wasserstoffperoxid vorgestellt.^[79] Ob dieses als Reduktions- oder Oxidationsmittel reagiert, wurde nicht eindeutig geklärt. Im ersten Fall würde es direkt die Metallionen reduzieren und im zweiten Fall die Oxidation des Citrat zum Dicarboxyaceton sowie dessen weiteren Abbau nach dem Reaktionsschema in Abbildung 2.1 initiieren.

Synthesestrategien zur Erzeugung sphärischer Edelmetall-NP in organischen Lösungsmitteln können nach demselben oben skizzierten Schema erfolgen und stellen eine Alternative zum Ligandenaustausch sowie Phasentransfer von wässrigen Kolloidsolen dar.^[81] Metallorganische Präkursoren, wie Palladium-(II)-acetylacetonat und funktionalisierte Kohlenwasserstoffe als Stabilisatoren werden bspw. in unpolaren Lösungsmitteln eingesetzt.^[82–84] Für die Herstellung in mehr polaren Lösungsmitteln wie Ethanol wurden auch einfache Salze des Palladium gelöst oder Mischungen mit dem wässrigen Metallpräkursor verwendet.^[82,85] Als Reduktionsmittel wurden in der Literatur Natriumborhydrid,^[82,83] Hydrazinhydrat^[84] oder auch Alkanole^[84,85] und Polyole^[86–88] gefunden. Eine weitere Möglichkeit ist die thermische Zersetzung bei Verwendung von Carbonyl- oder Trialkylphosphinkomplexen.^[84,85,89]

Als Basis der vorliegenden Arbeit werden in den folgenden Abschnitten verschiedene Syntheserouten für die Herstellung von Palladium-NP vorgestellt. Zu Beginn dieses Kapitels werden im Abschnitt 2.1 die Synthese und Eigenschaften von Citratstabilisierten Pd-NP näher behandelt. Dies umfasst sowohl die etablierte Standardstrategie der Reduktion mit Natriumborhydrid als auch Untersuchungen zur Redukti-

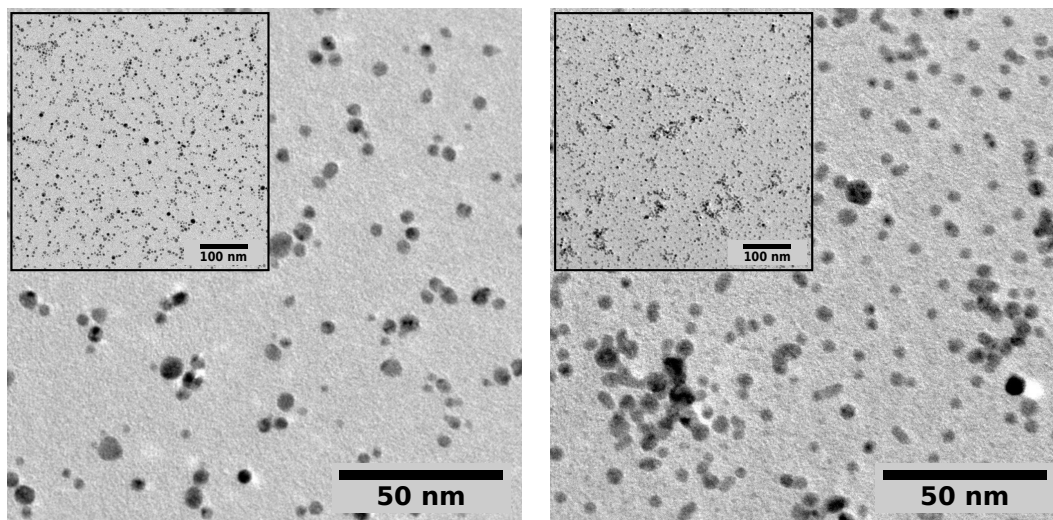


Abbildung 2.2.: TEM verschiedener Proben von Pd-Nanopartikeln synthetisiert durch Reduktion mit Natriumborhydrid

on mit *Tri*-Natriumcitrat und Dicarboxyaceton. Daran angegliedert wird im Abschnitt 2.1.3 über die Herstellung größerer Partikel durch keimvermitteltes Wachstum berichtet. Abschließend wird im Abschnitt 2.3 auf die Überführung von Pd-NP aus der wässrigen Phase sowie auf die Herstellung im organischen Lösungsmittel Oleylamin für die Integration in Polymerbeschichtungen eingegangen.

2.1. Synthese von Palladium-Nanopartikeln

2.1.1. Reduktion mit Natriumborhydrid

Die Synthese von Citrat-stabilisierten Pd-NP erfolgte nach der Vorschrift von BIGALL *et al.* durch Reduktion mit Natriumborhydrid (s. Anh. B.1, S. 118).^[28] Dazu wurde entionisiertes Wasser in einem Rundkolben vorgelegt und bis zum Siedepunkt erhitzt. Nacheinander wurden die salzsaure Lösung des Palladiumchlorid $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ und eine verdünnte Natriumcitratlösung hinzugefügt. Zuletzt wurde das Reduktionsmittel Natriumborhydrid in einer eisgekühlten Natriumcitrat-Lösung aufgelöst und mittels einer Glasspritze hinzugegeben. Das zuvor gelb erscheinende Reaktionsmedium hatte daraufhin eine dunkelbraune Färbung angenommen.

Die erhaltenen Suspensionen mit Pd-NP wurden mit Elektronenmikroskopie und dynamischer Lichtstreuung untersucht. Bilder mit TEM von typischen Pd-Nanopartikeln aus der Borhydrid-Synthese sind in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Nanopartikel lagen gut

verteilt auf dem TEM-Grid vor und wiesen eine leichte Tendenz zur Aggregation auf. Vermutlich entstanden diese Aggregate aus Primärpartikeln, deren Zusammenlagerung bei der Trocknung der Präparate stattgefunden haben könnte.

Die Form der Partikel war vorwiegend rund, weswegen von einer sphärischen Gestalt ausgegangen werden konnte. Die Auswertung von TEM-Abbildungen ergab einen mittleren Partikeldurchmesser d_{TEM} im Bereich von fünf bis sieben Nanometer mit einer Abweichung von weniger als anderthalb Nanometern für die vereinzelt Partikel. Mit DLS wurden stets geringfügig höhere Werte für den hydrodynamischen Durchmesser d_h der Kolloide mit einer ähnlich großen Streuung erhalten. Eine typische Probe enthielt Pd-NP mit einer Größe von $6,3 \pm 1,1$ nm (d_{TEM}) und einem hydrodynamischen Durchmesser von $7,0 \pm 0,9$ nm (d_h). Bei einigen Suspension wurde auch mit DLS eine zweite Fraktion mit einer mittleren Größe von vierzig bis fünfzig Nanometer ermittelt. Diese ist vermutlich auf Agglomerate oder Aggregate der Primärpartikel zurückzuführen, welche auch mit TEM (s. Abb. 2.2, rechts) beobachtet wurden. Der Summenparameter $D_{90\%}$ der Intensitätsverteilung lag üblicherweise bei circa zehn Nanometer. Dies bedeutete, dass 90 % der Intensität an gestreutem Licht von Objekten mit diesem und kleinerem hydrodynamischen Durchmesser verursacht wurde.

2.1.2. Reduktion mit Citrat und Dicarboxyaceton

Der Verzicht auf Natriumborhydrid aus Gesichtspunkten der Umweltrelevanz und im Sinne der nachhaltigen Chemie erwünscht, da dieses und dessen Reaktionsprodukte als toxisch eingestuft sind.^[90] Nach der Reduktion mit Natriumborhydrid enthalten die Suspensionen circa 4 Gew.-% Borat- bzw. Borsäurederivate. Deswegen wurde versucht mit der Reduktion TURKEVICH-Methode Pd- und Pt-NP herzustellen.^[65] Dabei wird der Edelmetallpräkursor vorgelegt und das jeweilige Reduktionsmittel bei Erreichen der Siedehitze hinzugegeben. Bei der inversen Methode u.a. nach FRENS *et al.* zur Herstellung von Gold-Kolloiden, erfolgt die Zugabe der Reagenzien in umgekehrter Reihenfolge.^[66]

Die Darstellung von Edelmetall-Kolloiden (Pd, Pt u. Au) durch Reduktion mit Citrat und Dicarboxyaceton wurde nach den Vorschriften im Anhang (s. Abschn. B.1, S. 118) durchgeführt und die Reaktionsprodukte anschließend mit TEM näher untersucht, wenn die erhaltenen Suspensionen eine für das jeweilige Metall-Kolloid typische schwarz-bräunliche bzw. rötliche Färbung aufwiesen (s. Abb. 2.3).

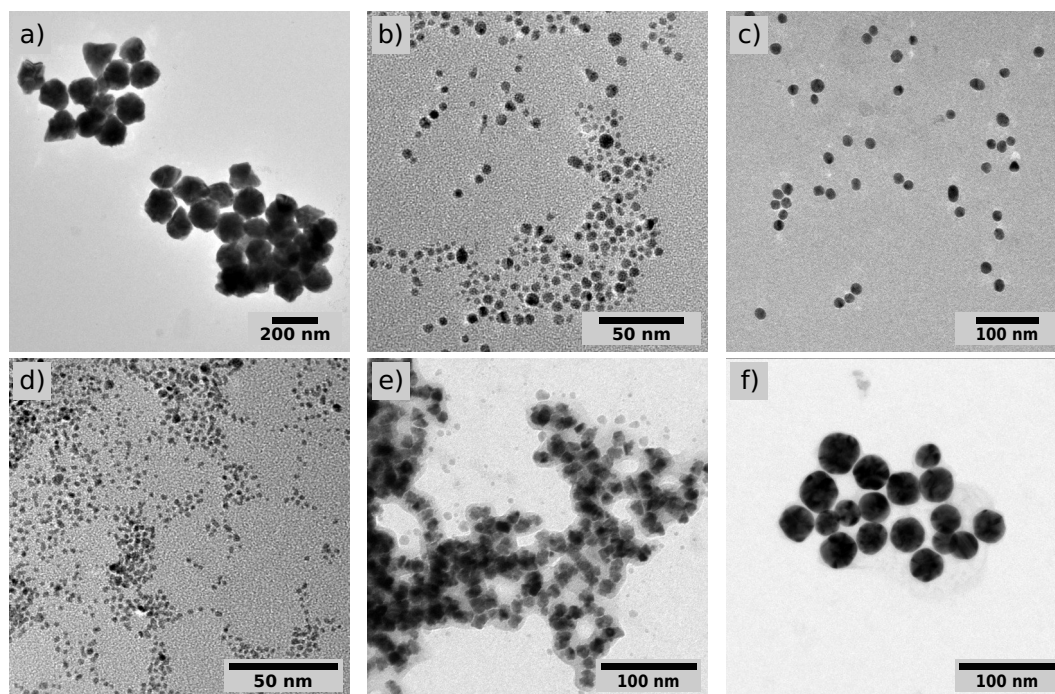


Abbildung 2.3.: TEM-Abbildungen der durch Reduktion mit Citrat erhaltenen Partikel aus Pd (a u. b), Au (c) und Pt (d); durch Reduktion mit Dicarboxyaceton erhaltenen Pt-NP (d) und Au-NP (e).

Nach Zugabe einer Citrat-Lösung zum erhitzten Reaktionsgemisch mit Pd-Präkursor behielt dieses seine gelbliche Färbung und erst nach Zugabe einer geringen Menge Wasserstoffperoxid wurde eine bräunlich-grünliche Färbung der Reaktionslösungen beobachtet. Die Untersuchung mit TEM ergab, dass unregelmäßige geformte größere ($> 100\text{ nm}$) und kleinere sphärische Partikel ($< 10\text{ nm}$) vorlagen (Abb. 2.3, a u. b). Durch Reduktion mit Dicarboxyaceton wurden gräulich erscheinende Suspensionen erhalten, die nach kurzer Zeit aufklärten und sich ein gräulicher Feststoff am Boden absetzte. Vermutlich waren sehr große Pd-Partikel entstanden, welche sich für die TEM-Präparation nicht mehr redispergieren ließen.

Platin-NP wurden ohne Zugabe von Wasserstoffperoxid erhalten: Nach Reduktion mit Citrat wurden sehr kleine Partikel von wenigen Nanometer Größe erhalten (d) und mit Dicarboxyaceton lagen größere Partikel (etwa 1 nm bis 20 nm) in einem stark agglomerierten Zustand vor (e). Zur Kontrolle wurden Gold-Kolloide per Reduktion mit Citrat und Dicarboxyaceton hergestellt (c bzw. f). Die Suspensionen wiesen eine typische rötliche Färbung bzw. auch mit einem bläulichen Schimmer auf, welcher typisch für größere Au-NP ist. Nach der inversen Methode mit Citrat erhaltene Au-

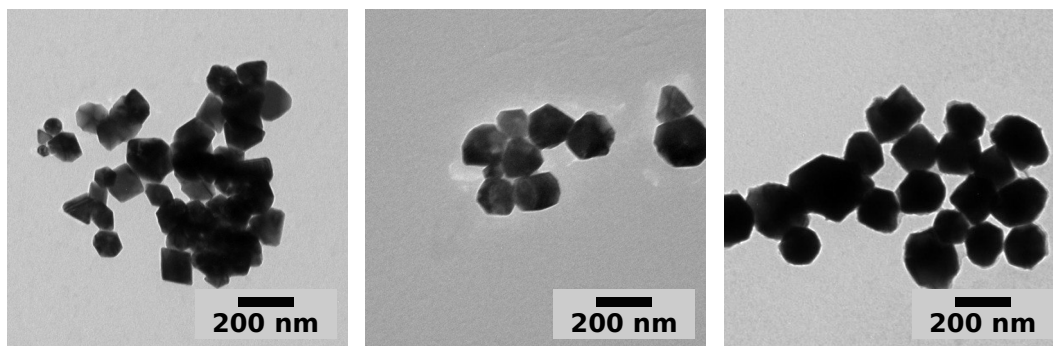


Abbildung 2.4.: TEM-Aufnahmen von Pd-NP mit unterschiedlicher Größe, erhalten durch keimvermitteltes Wachstum nach CHEN *et al.*^[79] nach Zugabe von 200 μL , 100 μL und 50 μL Pd-NP-Suspension (v.l.n.r.).

NP wiesen eine mittlere Größe von circa 15 nm auf (c). Die Größe der Partikel, welche durch Reduktion mit Acetondicarboxylat erhalten wurden, lag im Bereich von etwa 10 nm bis 50 nm (f).

Für alle drei Edelmetalle konnten mit beiden Reduktionsmitteln Kolloide erhalten werden. Auffällig bei allen Versuchen zur Reduktion mit Acetondicarboxylat war, dass die Sole, die größere Partikel enthielten, weniger gut stabilisiert zu sein schienen. Besonders die Pd-Sole wiesen stets eine gräuliche Färbung auf und sedimentierten nach kurzer Zeit. Dies waren Indizien für die Bildung von großen Partikeln, die einen metallischen Glanz aufwiesen. Vermutlich wurde nur eine geringe Anzahl an Keimen gebildet, an denen bevorzugt die heterogene Nukleation stattfand und zum verstärkten Größenwachstum dieser Partikel führte. Für den Umsatz des gleichzeitigen Reduktionsmittels und Stabilisators in großem Maße spricht die geringe Stabilität der Sole.

2.1.3. Keimvermitteltes Wachstum

Die gezielte Herstellung von Palladium-NP mit einer Größe im Bereich von 20 nm bis 50 nm wurden nach den Vorschriften von CHEN *et al.* und ZIEGLER *et al.* unternommen.^[79,80] Dafür wurden Citrat-stabilisierte Pd-NP, dargestellt durch Reduktion mit Natriumborhydrid, als Keimsuspension eingesetzt. Nach CHEN *et al.* wurde das Pd-NP-Sol mit Pd-Präkursor, Natriumcitratlösung und Wasserstoffperoxid versetzt (s. Anh. B.1, S. 119). Die gezielte Variation der Partikelgröße erfolgte durch Zugabe unterschiedlicher Volumina an Pd-NP-Suspension.

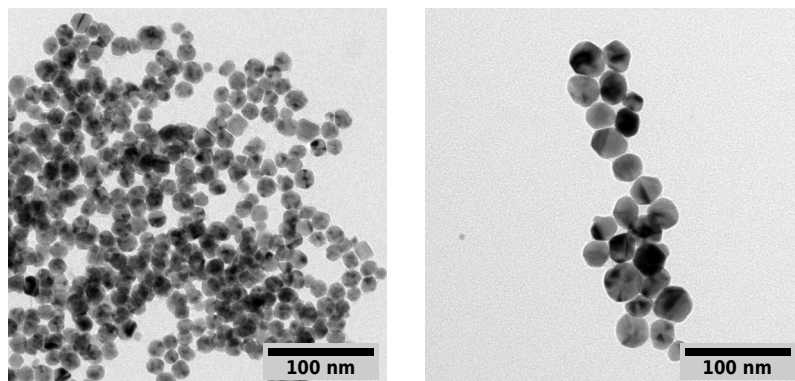


Abbildung 2.5.: TEM-Aufnahmen von Pd-NP mit einer Größe von ca. 15 nm (links) und 25 nm (rechts). Erhalten durch keimvermitteltes Wachstum nach ZIEGLER *et al.*^[80] mit *L*-Ascorbinsäure.

Nach zwei Stunden Rühren bei Zimmertemperatur hatten die ursprünglich gelbbräunlichen Suspensionen eine gräuliche Färbung angenommen und die erhaltenen Suspensionen, nach keimvermitteltem Wachstum mit Wasserstoffperoxid, wurden mit TEM untersucht (s. Abb. 2.4). In ihrem Erscheinungsbild wiesen alle Partikel eine starke Ausprägung einzelner Facetten auf und hatten die ursprüngliche sphärische Gestalt verloren (vgl. Abb. 2.2). Die Größe der erhaltenen Partikel betrug im Mittel etwa 100 nm, 150 nm und 200 nm je nach zugegebenem Volumen von 200 μ L, 100 μ L und 50 μ L der Keimsuspension.

Laut Berechnung mit Gleichung (2.1) hätten die Partikel jedoch Größen von rund 30 nm, 40 nm und 50 nm aufweisen sollen. Die Tendenz der erhaltenen Größen ist im Einklang mit der Vorstellung der heterogenen Nukleation, da umso größere Partikel erhalten wurden, desto weniger Keime in der Suspension vorlagen. Zudem waren die Suspensionen nur für eine kurze Zeit stabil: Die Partikel setzten sich am Boden des Gefäßes ab und ließen sich durch Schütteln wieder dispergieren. Die Verwendung von Wasserstoffperoxid schien vermutlich zum Abbau von, zur Stabilisierung der Suspension benötigten, Citrat-Molekülen zu führen. Demnach kann während der Reaktionszeit auch Aggregation der Partikel aufgetreten sein, was zur Bildung deutlich größerer Partikel geführt haben könnte.

Zur Erreichung des Ziels Pd-NP mit einer mittleren Größe von etwa 15 nm und 25 nm darzustellen, wurde schließlich das Verfahren nach ZIEGLER *et al.* mit *L*-Ascorbinsäure als Reduktionsmittel auf Palladium adaptiert (s. Anh. B.1, S. 119).^[80] Die Mengen der benötigten Reagenzien wurden für verschiedene Varianten der Rezeptur anhand von Berechnungen nach Gleichung (2.1) abgeschätzt: Eine Möglichkeit

verschiedene Größen zu erhalten bestand darin, das Volumen an Keim-Suspension in der Vorlage anzupassen und andererseits konnten die Stoffmengen an Pd-Präkursor und Reduktionsmittel angepasst werden. Für die geringe Spanne der zu erreichenden Größen erschien es von Vorteil, feste Stoffmengen an Präkursor und Reduktionsmittel zu wählen und das Volumen an Keimsuspension zu variieren. Die entsprechend verdünnte Keimsuspension wurde vorgelegt, Präkursor- und Reduktionsmittel mit einer peristaltischen Pumpe hinzudosiert und nach abgeschlossener Zugabe die Reaktionslösung für eine Stunde in der Siedehitze gerührt.

Die erhaltenen Suspensionen wiesen eine für Pd-Kolloide typische bräunlich-schwarze Färbung auf, waren über längere Zeit stabil und wurden mit TEM sowie DLS auf Gestalt und Größe der Pd-NP hin untersucht (Abb. 2.5). Mit dem gewählten Verfahren wurden größere NP mit einer sphärischen Gestalt erhalten (vgl. Abb. 2.2).

Die ermittelte Größe der Pd-NP anhand der Auswertung von TEM-Aufnahmen betrug $16,0 \pm 2,8 \text{ nm}$ und $25,6 \pm 6,5 \text{ nm}$. Der hydrodynamische Durchmesser d_h für die oben abgebildeten Proben wurde mit $17,1 \pm 4,4 \text{ nm}$ bzw. $31,1 \pm 5,4 \text{ nm}$ ermittelt. Im Vergleich zu den entsprechenden Keimpartikeln ($d_{TEM} = 6,3 \pm 1,3 \text{ nm}$, $d_h = 7,4 \pm 1,2 \text{ nm}$) fällt auf, dass nicht nur die mittlere Größe, sondern auch die Breite der Größenverteilung zunahm. Dies entspricht der Natur der heterogenen Nukleation, da an Partikeln mit einer größeren Oberfläche mehr Edelmetall abgeschieden werden kann. Pd-Nanopartikel mit einer bestimmten Größe wurden durch Anwendung der Methode nach ZIEGLER *et al.* mit geringfügigen Abweichungen gezielt hergestellt.

2.2. pH- und Temperatur-Stabilität der Suspensionen

Für die Beurteilung der pH-Stabilität wurde das ζ -Potentials von Citrat-stabilisierten Pd-NP ermittelt. Dazu wurden die Suspensionen per Filterzentrifugation (Sartorius, Vivaspin, PVDF; 10 kDa) aufkonzentriert und mit einem Citrat-Puffer (10 mM) auf die ursprüngliche Partikelkonzentration verdünnt, dessen pH-Wert durch das molare Verhältnis von Zitronensäure zu *tri*-Natriumcitrat eingestellt wurde.

Das ermittelte ζ -Potential von Citrat-stabilisierten Pd-NP ist in Abbildung 2.6 in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Bei einem pH-Wert größer 5 wiesen alle Suspensionen ein deutlich negatives ζ -Potential auf, während es in einem angesäuerten Elektrolyt (pH 3) ein positives Vorzeichen annahm. Der isoelektrische Punkt liegt demnach im Bereich dazwischen. Dies spiegelt die Protonierung der Citratanionen wieder: Es ist anzunehmen, dass diese unterhalb des pH-Wertes 3,2 (pK_{S1}) zu einem

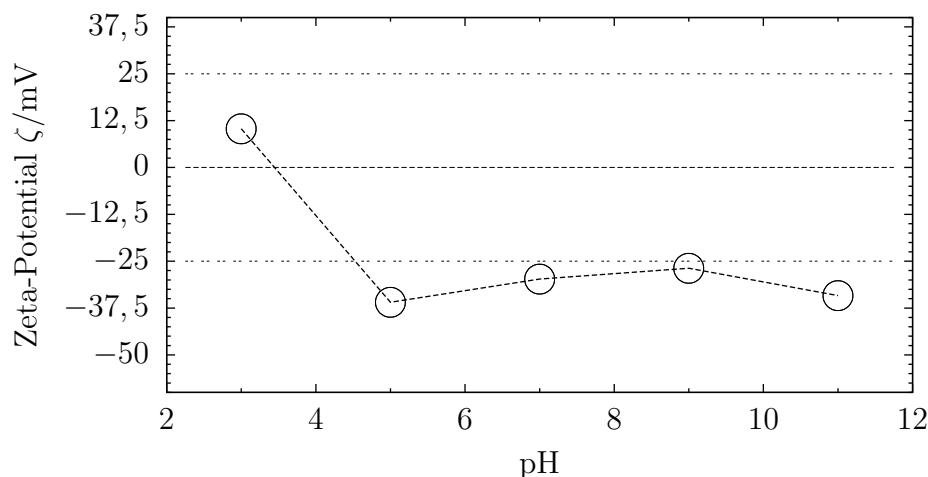


Abbildung 2.6.: Ermitteltes ζ -Potential einer Pd-NP-Suspension in Abhängigkeit vom pH-Wert; eingezeichnete Linien verbinden die Messpunkte einer Reihe und beruhen auf keinem physikochemischen Sachverhalt.

überwiegenden Anteil vollständig protoniert als Zitronensäure vorlagen und somit die positive Oberflächenladung der Partikel nur schwach abschirmten.^[72]

Kommerziell erhältliche Pd-NP² in wässriger Suspensionen, hergestellt per Laser-Ablation, wiesen nach dem Versand einen visuell wahrnehmbaren schwarzen Bodensatz auf. Dies war Anlass, die Stabilisierung der Suspensionen experimentell näher zu untersuchen, welche einen angegebenen Grundgehalt von 10^{-5} M Natriumcitrat enthielt (s. Abb. 2.7, A). Die gezielte Stabilisierung durch eine Behandlung bei 60 °C für zwei Stunden führte zum Verlust der Stabilität (B), was eine klare Lösung und ein schwarzer Bodensatz anzeigten.

Durch Erhöhung des Gehaltes an Citrat-Stabilisator mit der Zugabe von Zitronensäure bzw. Natriumcitrat (finale Konzentration 5 mM) wurde versucht die Suspension zu stabilisieren. Die Zugabe von Zitronensäure führte bereits bei Raumtemperatur sofort zur Destabilisierung der Suspension (C). Nach der Zugabe von *tri*-Natriumcitrat zur Suspension der kommerziell erhältlichen Pd-NP wurde keine Veränderung festgestellt (D). Auch nach einer Wärmebehandlung bei 60 °C für 4 Stunden (E) war visuell keine Sedimentation zu beobachten. Diese Beobachtungen bestätigen die Erkenntnisse, welche aus der Ermittlung des ζ -Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert für Citrat-stabilisierte Pd-NP gewonnen werden konnten (vgl. Abb. 2.6): Durch Zugabe

²Particular GmbH – www.particular.eu, Lise-Meitner-Str. 9, 31303 Burgdorf.

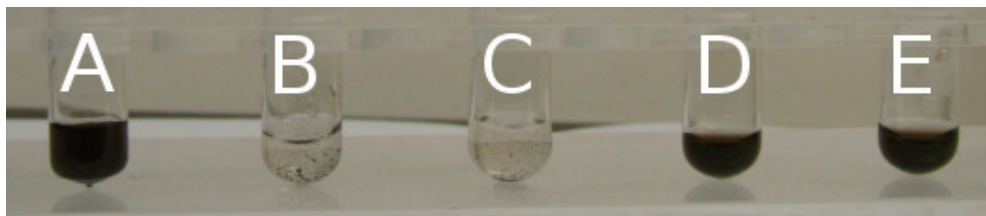


Abbildung 2.7.: De-/Stabilisierung kommerziell verfügbarer Pd-Kolloide: reine unbehandelte Suspension (A); nach Wärmebehandlung für 2 h bei 60 °C (B), nach Zugabe von Zitronensäure (C) sowie *tri*-Natriumcitrat (D); Suspension D nach Wärmebehandlung für 4 h bei 60 °C (E).

von Säure verlor die Suspension ihre Stabilität, weil damit der pH-Wert abgesenkt und die Abschirmung der Oberflächenladung verringert wurde. Die gleiche zugegebene Stoffmenge an *tri*-Natriumcitrat erhöhte lediglich die Konzentration des Stabilisators ohne den pH-Wert von etwa 8 zu verändern. Somit konnte die Temperaturstabilität der Suspensionen durch Erhöhung des Citratgehaltes gesteigert werden.

2.3. Integration in Polymerbeschichtungen

Für die Integration von Pd-NP in polymerbeschichtete Oberflächen war es notwendig, die NP in einem organischen Lösungsmittel zu dispergieren, welches sich mit einer Monomerlösung vermischen ließ. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, war der Phasentransfer von Citrat-stabilisierten Pd-NP in ein organisches Lösungsmittel. Gleichzeitig mit dem Phasentransfer wurde ein Ligandenaustausch durchgeführt, damit die Partikel dispergiert blieben, ohne zu agglomerieren oder zu aggregieren (s. Abb. 2.8). Dazu wurden die langkettigen Kohlenwasserstoffe Dodekanthiol und Hexadecylamin mit einer metallaffinen Thiol- bzw. Aminogruppe eingesetzt.

Die wässrige Suspension der Pd-NP (A) wurde mit Dodekanthiol (B) oder Hexadecylamin (C) versetzt, geschüttelt und stehen gelassen. Dabei verschwand die typische dunkelbraune Färbung und am Boden der Lösungen setzte sich eine dunkle Substanz ab. Vermutlich hatte der Ligandenaustausch stattgefunden, da die Amin- bzw. Thiolgruppen stärker als die Carboxylatgruppen des Citrat an die Oberfläche der Pd-NP binden. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit der unpolaren hydrophoben Kohlenwasserstoffketten, verlor die Suspension ihre Stabilität und die Partikel setzten sich am Boden ab.

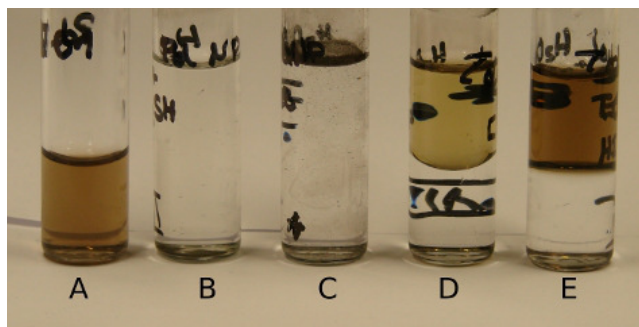


Abbildung 2.8.: Photographie von Citrat-stabilisierter Pd-NP-Suspension (A), nach Zugabe Dodekanthiol (B) und Hexadecylamin (C) und Ligandenaustausch sowie Phasentransfer in Toluol mit Dodekanthiol (D) und Hexadecylamin (E).

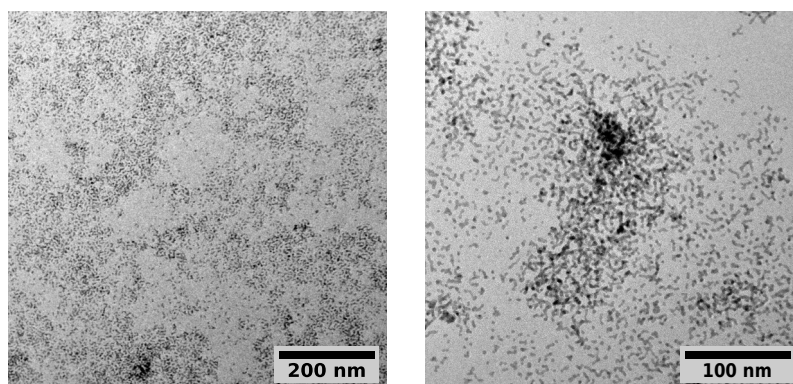


Abbildung 2.9.: TEM-Abbildungen mit verschiedener Vergrößerung von Pd-NP hergestellt durch metallorganische Synthese stabilisiert mit Oleylamin nach SLANAC *et al.*^[83].

Ebenfalls wurden wässrige Pd-NP-Suspensionen mit Lösungen von Dodekanthiol oder Hexadecylamin in Toluol überschichtet (D bzw. E). Die beiden Phasen verblieben zunächst getrennt wobei über die Phasengrenze hinaus ein leichter gelblich-brauner Farbverlauf wahrgenommen werden konnte. Die Gefäße wurden daraufhin geschüttelt und die erneute Phasentrennung abgewartet. Danach hatte eine deutliche Veränderung der Färbungen von beiden Phasen stattgefunden: Die untere wässrige war klar, farblos sowie ohne Bodensatz, während die obere organische Phase die typische bräunliche Färbung einer Pd-NP-Suspension angenommen hatte (vgl. A). Mit dieser Strategie wurden gut reproduzierbar herstellbare Pd-NP aus einer wässrigen Suspension in ein organisches Lösungsmittel überführt.

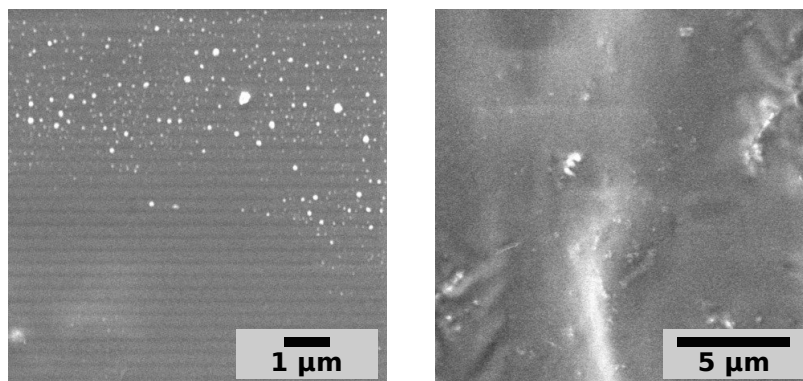


Abbildung 2.10.: REM-Abbildungen von der Oberflächen von Polymerbeschichtungen auf der Basis von PDMS (links) und PTFE (rechts) mit integrierten Oleylamin-stabilisierten Pd-NP.

Eine weitere Möglichkeit ist die Synthese von Pd-NP in organischen Lösungsmitteln, wie von Oleylamin-stabilisierten Pd-NP nach SLANAC *et al.* (s. Anh. B.1, S. 119).^[83] Palladiumacetylacetonat wurde dazu, in Oleylamin gelöst, vorgelegt. In der erhitzten Lösung erfolgte die Reduktion mit Natriumborhydrid, woraufhin sich die Reaktionslösung dunkelbräunlich färbte. Oleylamin diente dabei als Lösungsmittel während der Synthese sowie als Stabilisator für die Pd-NP. Während der Aufarbeitung durch wiederholtes Zentrifugieren und Redispergieren, gelang es die NP aus ethanolischen Suspensionen leicht abzutrennen, da diese offenbar nur geringfügig stabilisiert waren. Nach Abdekantieren des überstehenden Lösungsmittels, ließ sich das Zentrifugat gut in den unpolaren organischen Lösungsmitteln Pentan, Hexan oder Toluol sowie einem perfluorierten Lösungsmittel (NOVEC 7300, 3M) redispergieren.

Präparate der Pd-NP aus der metallorganischen Synthese wurden mit TEM untersucht (s. Abb. 2.9). Der mittlere Durchmesser betrug $4,5 \pm 1,4$ nm, womit die Oleylamin-stabilisierten ähnlich groß wie die oben vorgestellten Citrat-stabilisierten Pd-NP waren (vgl. Abschn. 2.1.1). Die Partikel lagen bei TEM-Präparaten aus unterschiedlichen Lösungsmitteln oft in einem deutlich agglomerierten Zustand vor. Einen positiven Effekt auf deren Qualität hatten eine hohe Verdünnung der Suspensionen und die Behandlung im Ultraschallbad. Bei einer sehr dichten Bedeckung, konnte deren Zusammenlagerung während der Trocknung der TEM-Präparate und durch Zersetzung des Stabilisators aufgrund der Einwirkung des Elektronenstrahls auftreten.

Citrat- und Oleylamin-stabilisierte Pd-NP wurden für die Integration in Polymerbeschichtungen auf der Basis von Polydimethylsiloxan (PDMS)³ und Polytetrafluorethy-

³Durchgeführt von Daniele Comandella am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ), Per-

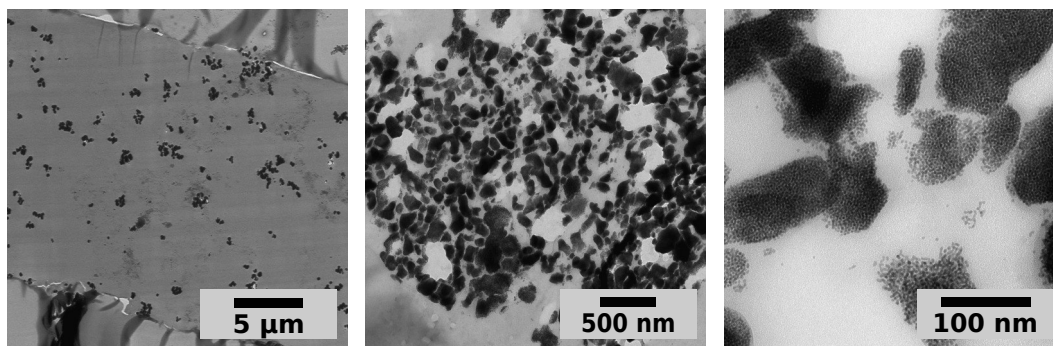


Abbildung 2.11.: Verteilung von Pd-NP in einer Beschichtungen aus PTFE. Untersuchung mit TEM an Dünnschnittpräparaten bei verschiedener Vergrößerung.

len (PTFE)⁴ eingesetzt. Die Suspensionen aus der metallorganischen Synthese zeigten eine bessere Eignung dafür, da mit REM weniger große Aggregate auf der Oberfläche der PDMS-Beschichtungen beobachtet wurden (s. Abb. 2.10). Unter der Annahme einer höheren Mischbarkeit der organischen Lösungsmittel mit den Polymerpräkursoren führte deren Verwendung zu einer besseren Verteilung der NP in den Beschichtungen. Die Bildung von Aggregaten an der Oberfläche trat vermutlich während der Trocknung der Polymerbeschichtungen auf. Die Aktivität von PDMS-Beschichtungen mit Pd-NP aus der metallorganischen Synthese wurde für die Hydrenchlorinierung von Chloroform untersucht.^[15] Im Vergleich mit kommerziellen ungeträgerten Materialien zeigten Oleylamin-stabilisierte Pd-NP-4 in PDMS-Beschichtungen eine höhere Aktivität. Diese wurde lediglich von auf Alumina und Eisenoxid geträgerten Pd-NP übertroffen, welche eine feinere Partikeldispersion aufwiesen.

Nach der Integration in PTFE wiesen die Dünnschnittpräparate für TEM eine ungleichmäßige Verteilung der NP in der Polymerbeschichtung auf (s. Abb. 2.11). Über den gesamten Querschnitt eines Polymerfilms verteilt, lagen nanostrukturierte Agglomerate vor.⁵ Während des Beschichtungsverfahrens war ein Trocknungsschritt bei 60 °C bis 80 °C durchgeführt worden. Ob dies die Ursache für die Zusammenlagerung und Inhomogenität war oder ob die Vermischung mit dem fluorierten Polymer nicht ausreichend gut war wurde nicht näher untersucht. Die Agglomerate können ebenso bereits in der Dispersion mit dem perfluorierten Lösungsmittel vorgelegen haben, die

moserstraße 15, 04318 Leipzig im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes NanoPOP.

⁴Durchgeführt von Fr. Christina Hensch, Rhenotherm Kunststoffbeschichtungs GmbH, Peter-Jakob-Busch-Str. 8, 47906 Kempen. Kooperation im BMBF-Verbundprojekt NanoPOP.

⁵Anfertigung und Untersuchung am Leibnitz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF), Hohe Str. 6, 01069 Dresden von Ute Reuter und Petr Formanek durchgeführt.

sich jedoch nicht für TEM präparieren ließen, da stets ein Rückstand des Fluids auf dem Präparat festgestellt wurde. Für die Integration von Pd-NP in PTFE besteht weiterer Optimierungsbedarf zum Erhalt einer homogenen Partikelverteilung in der Beschichtung. Diesbezüglich denkbar ist die Verwendung kurzkettiger Amine, da die Tendenz zur Agglomeration vermutlich durch das verwendete Oleylamin und dessen sterische intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen wurde. Für die Integration in PTFE würde sich auch die Verwendung eines darauf abgestimmten flouirten Stabilisators anbieten über den kürzlich in der Fachliteratur berichtet wurde, um eine feine Verteilung der Katalysatorpartikel im Film zu erzielen.^[91]

2.4. Resümee

Citrat-stabilisierte Pd-NP wurden nach der Vorschrift von BIGALL *et al.* durch Reduktion mit Natriumborhydrid hergestellt. Die Größe d_{TEM} dieser sphärischen Nanopartikel lag im Bereich von 5 nm bis 7 nm. Oberhalb eines pH-Wertes von 5 sind die Kolloide über elektrostatische Wechselwirkungen der negativen Ladungen der Carboxylatgruppen des Citrat stabilisiert. Sphärische Pd-Kolloide mit einer Größe von etwa 15 nm und 25 nm ließen sich gezielt mittels keimvermittelten Wachstums nach ZIEGLER *et al.* darstellen. Mit *L*-Ascorbinsäure wurde die heterogene Nukleation an Citrat-stabilisierten Pd-NP erreicht, ohne dass weitere Keimbildung in der Reaktionslösung auftrat.

Die Darstellung von Pd-NP durch Reduktion mit Citrat sowie Dicarboxyacetone und das keimvermittelte Wachstum nach CHEN *et al.* führte zu relativ instabilen Suspensionen mit großen Partikeln, die sich in kurzer Zeit am Boden absetzten. Vermutlich wurde Citrat überwiegend durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid abgebaut, wodurch verstärkt OSTWALD-Reifung, Koaleszenz und Aggregation auftraten und zur Bildung großer Teilchen führten.

Für die Integration in Polymerbeschichtungen wurden Citrat-stabilisierte Pd-NP per Ligandenaustausch und Phasentransfer in Toluol überführt. Effizienter erschien die direkte Synthese Oleylamin-stabilsierter Pd-NP, welche sich gut in unpolaren organischen und auch perfluorierten Lösungsmitteln dispergieren ließen. Im Vergleich zu typischen wässrigen Pd-Suspensionen (ca. 60 mg L⁻¹) konnten nach Aufbereitung der metallorganischen Synthese mehrere Gramm je Liter eingestellt werden. Der deutlich höhere Gehalt hat praktische Vorteile für die Beschichtungsherstellung, da die Verfahrensparameter nur geringer Anpassung bedürfen. Weiterhin kann schwermetallhaltiger

Tabelle 2.1.: Übersicht zu den Pd-NP unterschiedlicher Synthesestrategien.

Bezeichnung	Herstellungsprozedur	Größe d_{TEM}	Größe d_h
Pd-NP-1	Borhydrid-Reduktion	$6,3 \pm 1,3$ nm	$7,4 \pm 1,2$ nm
Pd-NP-2	keimv. Wachstum	$16,0 \pm 2,8$ nm	$17,1 \pm 4,4$ nm
Pd-NP-3	keimv. Wachstum	$25,6 \pm 6,5$ nm	$31,1 \pm 5,4$ nm
Pd-NP-4	metallorg. Synthese	$4,5 \pm 1,4$ nm	-

Lösungsmittelabfall vermieden werden, der beim Phasentransfer Citrat-stabilisierter Pd-NP anfallen würde.

Eine Übersicht über die dargestellten Pd-NP-Suspension, die als Ausgangsmaterial für eine Reihe weiterer Synthesen und Untersuchungen verwendet wurden, ist in Tabelle 2.1 enthalten. Sie bilden die Grundlage für den Vergleich mit mikrobiell hergestellten Pd-Nanomaterialien (s. Kap. 3) hinsichtlich ihrer Struktur und der katalytischen Aktivität bei der Hydrodechlorierung von Hexachlorbenzol (Pd-NP-1 bis 3). Des Weiteren wurden Citrat-stabilisierte Pd-NP-1 für die Untersuchung der Assemblierung zu porösen ungeordneten Netzwerkstrukturen und zur Herstellung von Aerogelen verwendet (s. Kap. 5). Außerdem wurden die hier vorgestellten Synthesevorschriften und dabei gewonnenen Erkenntnisse bei der Abscheidung von Palladium an Magnetit angewendet (s. Kap. 4).

3. Mikrobiell hergestellte Pd-Nanostrukturen

Biologische Herstellungsstrategien für biokompatible Nanomaterialien stellen ein interessantes interdisziplinäres Forschungsgebiet dar. Deren Anwendungsgebiete reichen von der Schließung der Kreisläufe von Sekundärrohstoffen bis hin zu Umweltkatalyse und Medizin.^[16,92,93] Insbesondere die Rückgewinnung von Edelmetallen aus Industrieabwässern birgt ein wirtschaftliches Potential.^[93–95] Prädestiniert sind biologisch hergestellte Materialien für den Einsatz in der Umwelt und am Menschen durch ihre auf der Herstellung beruhende Biokompatibilität.^[16,96]

Großes Interesse gilt biologisch hergestellten Gold- und Silber-Nanopartikeln wegen ihrer Wirksamkeit gegen Pilze, Viren, Bakterien und Parasiten.^[17] Hingegen eignen sich die Platingruppenmetalle (PGM) Palladium, Platin und Ruthenium eher für katalytische Anwendungen, wie beispielsweise in der Umweltkatalyse,^[92,93,97,98] Kupplungsreaktionen in der organischen Synthesechemie^[99–102] oder auch als Elektrodenmaterialien für Brennstoffzellen.^[103–105] Ebenso können Metalloxid- und Chalkogenid-Nanomaterialien mit biologischen Herstellungsverfahren erhalten werden.^[18,106]

Die bioorganische Komponente, sogenannter „Grüner Synthesestrategien“,¹ kann für bspw. Biomoleküle, Algen, Pilze, Hefen oder Mikroorganismen stehen.^[17] Für die Biosynthese sind Bakterien interessant, die in der Natur teils unter extrem toxischen Bedingungen überleben und eine Resistenz gegen hohe Gehalte von bspw. Schwermetallionen, Schwefel, Arsen oder andere natürlich vorkommende giftige Verbindungen entwickelt haben. Dies ermöglicht ihr Überleben in einer ökologischen Nische mit einer hohen Belastung durch Schwermetalle beispielsweise in Bergbaugebieten,^[107] Sedimenten von Gewässern,^[108] oder im Umfeld von Industrieanlagen^[92,109,110] sowie unwirtlichen Gegenden wie der Tot-Alp.^[111]

¹In der englischsprachigen Fachliteratur wird die Bezeichnung *Green Synthesis* für Synthesestrategien mit dem Einsatz natürlich vorkommender Ausgangsstoffe im Sinne der Nachhaltigen Chemie verwendet.^[90]

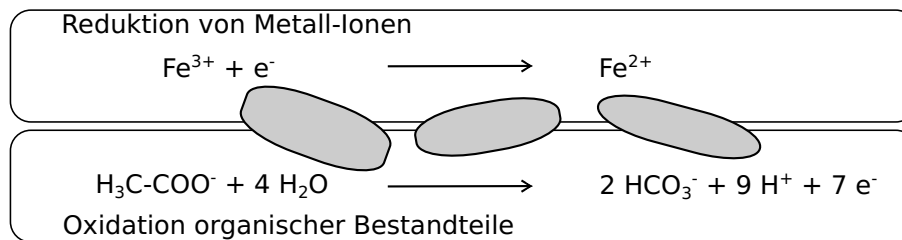


Abbildung 3.1.: Schema zur Kopplung von dissimilatorischer Metall-Reduktion mit der Fermentation organischer Verbindungen nach LOVLEY *et al.* am Beispiel des Fe(III)|Fe(II)-Redoxgleichgewichts und der Oxidation von Acetat.^[112]

Zu Beginn des Kapitels wird auf den aktuellen Stand der Forschung zur mikrobiellen Gewinnung von Edelmetallen im Allgemeinen und von Palladium mit dem Bakterium *Shewanella oneidensis* im Speziellen eingegangen (s. Abschn. 3.1). Die Ergebnisse der Untersuchungen von mikrobiell hergestelltem Pd (mPd) bilden den Hauptinhalt dieses Kapitels im Abschnitt 3.2 und sind nach den Aspekten Struktur, Zusammensetzung, Analyse organischer Bestandteile und Eigenschaften der Suspensionen untergliedert. Abschließend wird auf Kontrollversuche zur mikrobiellen Synthese und die Eignung der mPd-NM in der Umweltkatalyse in den Abschnitten 3.3 bzw. 3.4 eingegangen.

3.1. Dissimilatorische Metall-Reduktion

In frühen Untersuchungen haben sich u.a. LOVLEY, BEVERIDGE und TSEZOS *et al.* mit den Wechselbeziehungen von Mikroorganismen sowie Metallionen in natürlichen Stoffkreisläufen befasst.^[112–115] Das Interesse galt der mikrobiellen Akkumulation – dem Abbau (Dissimilation) von Metallionen und dem Einfluss der Mikroorganismen auf natürliche Redoxgleichgewichte der Ionen oder Verbindungen von bspw. Eisen, Mangan, Chrom, Technetium, Quecksilber sowie Uran. Motiviert war dieser Trend durch deren häufige natürliche Vorkommen und Umweltrelevanz aufgrund ihrer Toxizität oder auch Radioaktivität.^[16,116] Der aktuelle Schwerpunkt hat sich, aufgrund des steigenden Bedarfs für Elektronik und Katalyse, hin zu Seltenerdelementen und den Platingruppenmetallen verlagert.^[92,94]

Nach der Vorstellung von LOVLEY *et al.* steht die dissimilatorische Reduktion von Metallionen in Zusammenhang mit der Fermentation – der oxidativen Umwandlung von organischer Materie (s. Abb. 3.1).^[112] Grundlegend ist demnach die Vermittlung des Elektronenübertrags durch Mikroorganismen von der organische Verbindung auf

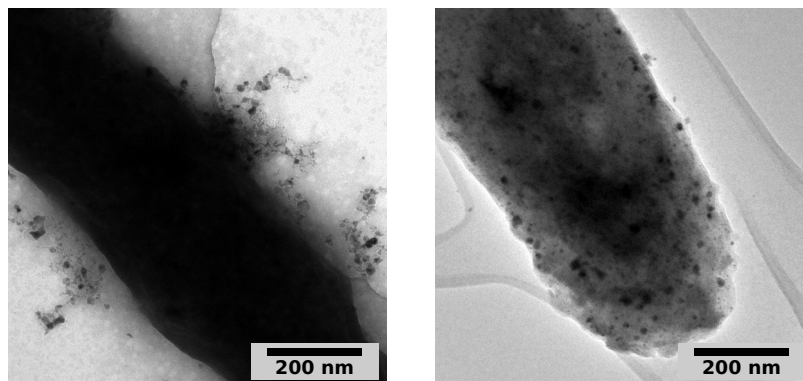


Abbildung 3.2.: TEM-Abbildung von Mikroorganismen mit Pd-Nanostrukturen erzeugt durch Bio-reduktion mit Formiat als Elektronendonator an *Shewanella oneidensis* MR-1 (links) und *Cupriavidus* sp. (rechts).

die Metallionen, wobei erstere oxidiert und letztere reduziert werden. Als Ursprung oder Triebkraft dieser Eigenschaft von Mikroorganismen wurde die Entgiftung der Umgebung diskutiert, die auf beiden Seiten stattfinden kann. Einmal kann die Oxidationszahl giftigerer Metallionen zu einer niedrigeren Oxidationsstufe oder bis zum Metall abgesenkt werden, wodurch deren Toxizität sowie Mobilität verringert werden kann. Andererseits kann über diesen Mechanismus die Umwandlung organischer Substanzen stattfinden.

Von BEVERIDGE *et al.* wurde in der Studie aus dem Jahre 1976 berichtet, dass Goldionen nicht nur von den Mikroorganismen aufgenommen sondern, auch zu metallischen Gold reduziert wurden.^[113] Daraufhin wuchs das Interesse, die dissimilatorische Metallreduktion verschiedener Mikroorganismen und unterschiedlicher Metallionen näher zu untersuchen.^[17,96] Ein weiterer interessanter Aspekt der mikrobiellen Metallreduktion ist, dass damit Nanostrukturen erhalten werden, die sich meist an der Oberfläche der Mikroorganismen befanden.^[117] Das wurde auch bei eigenen Untersuchungen (s. Abb. 3.2) von unterschiedlichen Mikroorganismen festgestellt.

Das frühe Interesse galt vor allem gram-negativen Bakterien, wie u.a. der *Shewanella oneidensis*, da sie in der Lipopolysaccharid-Matrix ihrer Zellmembran ionisierbare funktionelle Carboxylat- und Phosphorylat-Gruppen besitzen.^[98,114,116,118] Ebenso wurde inzwischen gezeigt, dass weitere Mikroorganismen Edelmetalle reduzieren oder diesen Prozess vermitteln:^[93] CREAMER *et al.* zeigten, dass gram-negative *Desulfovibrio desulfuricans* sowie gram-positive *Bacillus sphaericus* Pd(II)-Ionen akkumulieren.^[119] Cyanobakterien (bspw. *Plectonema boryanum*) können Pd²⁺ sowohl

Tabelle 3.1.: Übersicht zur Bioreduktion von Pd an *Shewanella oneidensis* sowie anderen Mikroorganismen mit den Herstellungsparametern Pd-Präkursor, pH-Wert, Elektronendonator und Literaturangabe.

Spezies	Präkursor	Puffer: pH-Wert	e ⁻ -Donor	Ref.
<i>B. sphaericus</i>	Na ₂ PdCl ₄	ohne Puffer: 2	H ₂	119
<i>C. necator</i>	Na ₂ PdCl ₄	MOPS-NaOH: 7	Formiat	101
<i>D. desulfuricans</i>	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	MOPS-NaOH: 7	H ₂ , Formiat	102
<i>D. desulfuricans</i>	Na ₂ PdCl ₄	MOPS-HCl: 2 bis 3	H ₂	124
<i>D. desulfuricans</i>	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	MOPS-NaOH: 7	Formiat	123
<i>P. denitrificans</i>	Na ₂ PdCl ₄	MOPS-NaOH: 7	Formiat	125
<i>P. koreensis</i>	Na ₂ PdCl ₄	MOPS-NaOH: 7	Formiat	111
<i>P. putida</i> ,	Na ₂ PdCl ₄	MOPS-NaOH: 7	Formiat	125
<i>S. oneidensis</i>	Na ₂ PdCl ₄	ohne Puffer: 7	H ₂ , Formiat	98
<i>S. oneidensis</i>	Na ₂ PdCl ₄	ohne Puffer: 7	Lactat, Pyruvat	98
<i>S. oneidensis</i>	Na ₂ PdCl ₄	ohne Puffer: 7	Ethanol	98
<i>S. oneidensis</i>	Na ₂ PdCl ₄	NaAc/HAc: 3,5	Formiat	126

intrazellulär als auch an der Zelloberfläche fixieren.^[117,120] Ein neuartiger Ansatz basiert auf der Reduktion durch simultan erzeugten Wasserstoff mit dem methanogenen Bakterium *Clostridium pasteurianum* unter fermentativen Bedingungen.^[121,122] Dies lässt vermuten, dass unterschiedliche Mechanismen der mikrobiellen Akkumulation von Metallen zu Grunde liegen können.

Von YONG *et al.* wurde eine Unterscheidung in Biosorption und Bioreduktion verwendet, je nachdem, ob der Prozess in An- oder Abwesenheit eines zusätzlichen Elektronendonors stattfindet.^[123] Bei der Biosorption werden in erster Linie Metallionen von den Mikroorganismen aufgenommen.^[115] In der Folge kann bspw. die Reduktion an Biomolekülen stattfinden, weshalb dieser Akkumulationsmechanismus mit dem Vorhandensein spezifischer funktioneller Gruppen in Verbindung gebracht wurde. So wiesen YONG *et al.* mit ihrer Untersuchung der Biosorption eine deutliche Palladium-Schwefel-Assoziation nach.^[123]

Die Bioreduktion findet in einer Lösung mit Mikroorganismen und Metallionen in Gegenwart eines Reduktionsmittels statt. Im Labormaßstab wurde die Bioreduktion von Pd(II) erfolgreich mit Formiat, Lactat, Pyruvat, Ethanol und eingeleitetem Wasser-

stoffgas als Elektronendonator durchgeführt (s. Tab. 3.1). Meist wurde die Reduktion bei Zimmertemperatur bei neutral-gepuffertem pH-Wert durchgeführt. In Pilotanlagen wurde für die technische Umsetzung bevorzugt Wasserstoffgas eingesetzt, das sich in großen Mengen günstig und mit geringem technischen Aufwand durch Elektrolyse von Wasser erzeugen lässt.^[95,105]

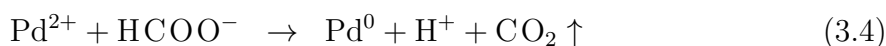
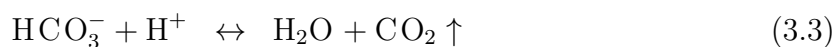
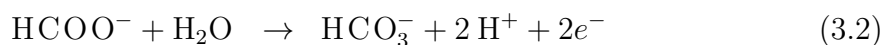
Die Bioreduktion hat sich als ein robuster Prozess herausgestellt, solange keine Enzyme an der Vermittlung der Elektronen für die Reduktion beteiligt sind: An *D. desulfuricans* wurde die Hydrogenaseaktivität als Schlüssel für die enzymatisch vermittelte Bioreduktion identifiziert.^[102] Nach Zugabe von Kupferionen – einem Inhibitor für Hydrogenasen, konnte keine Pd-Reduktion mehr festgestellt werden. Dagegen wurden nach einer Prä-Palladisierung mehr als 95 % des vorgelegten Pd^{2+} umgesetzt, die bis zu 2 g je Liter Kupferionen enthielt.^[95] Im Gegensatz dazu wurde von GAUTHIER *et al.* gezeigt, dass die Pd-Rückgewinnung aus einem Ätzaufschluss von Leiterplatten mit *C. necator* sowie *C. metallidurans* ohne Vorbehandlung ablief, da der Bioreduktion vermutlich kein enzymatischer Mechanismus zu Grunde lag.^[127] Nach MIKHEENKO *et al.* war die Hydrogenaseaktivität der *D. fructosivorans* für die initiale Keimbildung notwendig und die weitere Abscheidung des Pd(II) verlief autokatalysiert an autoklavierten Zellen ab.^[128]

Abschließend folgt ein Überblick zu Studien der dissimilatorischen Pd-Reduktion am Bakterium *Shewanella oneidensis*. Die Familie der *Shewanellae* und ihr Genom gelten als gut untersucht.^[129,130] Eine Reihe von Studien beschäftigt sich mit der Filmbildung der *S. oneidensis* und deren extrazellulären Metabolismus.^[131–133] Durch biotechnologische Modifikation der Mikroorganismen, wurden Enzyme zur Rückgewinnung extrazellulär vorliegender DNA identifiziert, welche im Metabolismus der *S. oneidensis* MR-1 entsteht und als Phosphatquelle von den Mikroorganismen aus der Umgebung zurückgewonnen werden kann.

Über die Bioreduktion von Palladium an *S. oneidensis* mit verschiedenen Elektronendonoren wurde bereits umfangreich von DE WINDT *et al.* berichtet.^[98,134] Demnach sind für die initiale Keimbildung von Pd an *S. oneidensis* lebende Zellen notwendig, während die weitere Reduktion von Pd^{2+} an diesen initialen Keimen autokatalysiert stattfand. Laut DE WINDT *et al.* überlebte *S. oneidensis* die Applikation von Pd(II) in Gegenwart eines geeigneten Elektronen-Donors.

Die Recherche zu angewandten Methoden der Materialuntersuchung von Pd-NM ergab, dass diesbezüglich wenige umfassende Studien durchgeführt bzw. veröffentlicht wurden. Eine Übersicht zu den verwendeten Charakterisierungsmethoden und unter-

suchten Anwendungen ist im Anhang aufgeführt (s. Tab. B.7, S. 128). Die Untersuchungen mit TEM beschränkten sich dabei meist auf die Abbildung der Materialien oft nur mit geringer Vergrößerung. Lediglich in der Studie von LENGKE *et al.* am Bakterium *Plectonema boryanum* wurde die Kristallstruktur des erhaltenen Pd näher mit Elektronenbeugung (SAED) und HR-TEM untersucht. Des Weiteren wurden wenige Materialien mit XPS, XRD oder EDX charakterisiert, um detaillierte Informationen über den Oxidationszustand und die chemische Zusammensetzung zu gewinnen. Hinsichtlich der untersuchten Anwendungsgebiete, war die mikrobielle Rückgewinnung von PGM überwiegend Bestandteil aller aufgeführten Studien. Katalytische Anwendungen des Pd konzentrierten sich auf die Dechlorierung im Bereich der Umweltkatalyse und die Reduktion von *p*-Nitrophenol als eine oft untersuchte Modellreaktion. Eine detaillierte Untersuchung von mPd, das mit der *Shewanella oneidensis* hergestellt wurde, steht bislang aus und auch über die Dechlorierung von Hexachlorbenzol mit Pd wurde bislang nicht von dritter Seite berichtet.



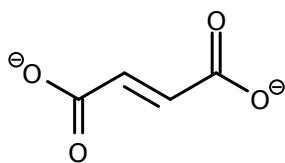
Zusammenfassend ergibt sich aus der Sicht eines Chemikers folgendes Bild von der mikrobiellen Herstellung von Palladium durch Reduktion mit Formiat: Der wässrigen Lösung des Pd-Präkursors wird ein Reduktionsmittel hinzugegeben. Durch Reduktion (Gl. 3.1) wird ein metallisches Produkt erhalten und die dafür benötigten Elektronen durch Oxidation des Formiat (Gl. 3.2) – des Elektronendonors erhalten. Das entstandene Hydrogencarbonat entweicht als Kohlendioxid (Gl. 3.3). In der Summe findet im konkreten Beispiel eine äquimolare Umsetzung von Palladiumionen mit Formiat statt. Vermutlich können die Reagenzien auch in einer rein chemischen Synthese umgesetzt werden, wobei die unter Umständen benötigte Aktivierungsenergie beispielsweise durch Erhitzen zugeführt werden kann.

3.2. Eigenschaften von mikrobiellem Pd

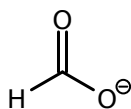
Mikrobiell hergestelltes Pd (mPd) wurde hinsichtlich der Struktur, Zusammensetzung und weiterer Eigenschaften umfangreich untersucht.² Anfangs werden kurz die verwendeten Herstellungsmethoden und Merkmale der mPd-Proben beschrieben (Abschn. 3.2.1). Die weitere Darstellung der Untersuchungsergebnisse ist untergliedert in die strukturelle Charakterisierung der Materialien (Abschn. 3.2.2) und Analyse der elementaren Zusammensetzung mikrobieller Pd-Proben (Abschn. 3.2.3). Auf die Analyse der organischen Bestandteile und die Eigenschaften der mikrobiellen Pd-Suspensionen wird in den nachfolgenden Abschnitten 3.2.4 und 3.2.5 eingegangen. Zum Vergleich werden Ergebnisse der Untersuchungen Citrat-stabilisierter Pd-NP einbezogen, die bereits im Kapitel 2 vorgestellt wurden.

3.2.1. Herstellung und Präparation

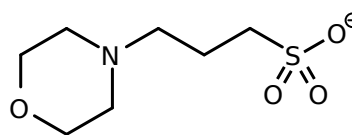
Mikrobielles Pd wurde durch Reduktion mit Formiat an dem Bakterium *Shewanella oneidensis* MR-1 erhalten. Die Kultivierung der *S. oneidensis* sowie die Herstellung von mikrobiellem Pd wurden von Michael Schlüter an der JLU Gießen³ durchgeführt. In Tabelle 3.2 sind die Benennung, Bestandteile der Synthesematrix und nomineller Pd-Gehalt der untersuchten Proben aufgeführt. Der Probenbezeichnung wird ggf. mit einen beliebigen Kleinbuchstaben ergänzt, um Einzelergebnisse individueller Proben einer Serie voneinander abzugrenzen.



Fumarat



Formiat



3-(N-Morpholino)propansulfonat

Die Herstellung von mikrobiellem Pd wurde nach zwei verschiedenen Protokollen durchgeführt, die sich in der Zusammensetzung der Lösung und einem zusätzlichen Reinigungsschritt unterscheiden. Einmal wurden Kulturen der *S. oneidensis* MR-1 direkt in einer Nährlösung eingesetzt und zusätzlich Natriumfumarat, das Salz der kurzkettigen *trans*-Butendisäure verwendet – **mPd-1** (s. Anh. B.1, S. 121). Nach dem

²In Anteilen werden sind hier dargestellte Ergebnisse im Schlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt NanoPOP veröffentlicht.^[135]

³Justus von Liebig Universität Gießen, Institut für Angewandte Mikrobiologie, Heinrich-Buff-Ring 26, 35392 Gießen.

Tabelle 3.2.: Übersicht zur Benennung und Zusammensetzung von mikrobiellem Pd, welche mit dem Bakterium *S. oneidensis* MR-1 hergestellt wurden mit Citrat-stabilisierter Pd-NP im Vergleich.

Probenname	Synthesematrix	Pd-Gehalt
mPd-1	Nährlösung, Natriumfumarat, Natriumformiat, Natriumtetrachloropalladat	360 mg L ⁻¹
mPd-2	MOPS-Puffer - pH 7, Natriumformiat, Natriumtetrachloropalladat	360 mg L ⁻¹
mPd-3	MOPS-Puffer - pH 7, Natriumformiat, Natriumtetrachloropalladat	180 mg L ⁻¹
Pd-NP-1	Citrat-Puffer - pH 6, Natriumborhydrid, Palladiumchlorid und Salzsäure	60 mg L ⁻¹

zweiten Protokoll wurden die Kulturen in MOPS⁴ (3*N*-Morpholinopropansulfonsäure) – einen GOODSchen pH-Puffer, überführt und darin vor der weiteren Verwendung gereinigt – **mPd-2** (s. Anh. B.1, S. 121). Nach demselben Herstellungsprotokoll wurden unter Einsatz der halben Menge an Edelmetallpräkursor und Reduktionsmittel mikrobielle Pd-Proben mit einem niedrigeren Palladiumgehalt hergestellt – **mPd-3**. Für die mikrobielle Herstellung wurden wässrige Maßlösungen von Natriumtetrachloropalladat als Edelmetallquelle und Natriumformiat wurde als Elektronendonator eingesetzt. Chemisch synthetisierte Pd-NP unterschieden sich von diesen in der Zusammensetzung der Matrix, Citrat als Stabilisator und einem niedrigeren Gehalt an Palladium – **Pd-NP-1** (vgl. Abschn. 2.1.1).

Das Erscheinungsbild von mikrobiellen Pd-Proben war sehr unterschiedlich, denn in einigen Proben lag nur ein dunkel gefärbter Bodenkörper in einer klaren Lösung vor. Andere bestanden aus einer Suspension mit der für Palladium-Nanopartikel typisch bräunlichen Färbung. Ein visueller Eindruck der erhaltenen mikrobiellen Pd-Proben wurde photographisch festgehalten und ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Bei vielen Proben gelang es, durch Schütteln oder Behandlung im Ultraschallbad für eine gewisse Zeit stabile Suspensionen zu erhalten. Schwierig war dies bei mikrobiellen Pd-Proben - mPd-1 aus der Herstellung mit Natriumfumarat und Natriumformiat (a). Diese Proben bestanden aus relativ klaren farblosen Lösungen mit schwarzen

⁴MOPS ist einer von zwanzig GOODSchen Puffern, die oft in der Biochemie und Biologie verwendet werden und den Kriterien von NORMAN GOOD und Mitarbeitern entsprechen.

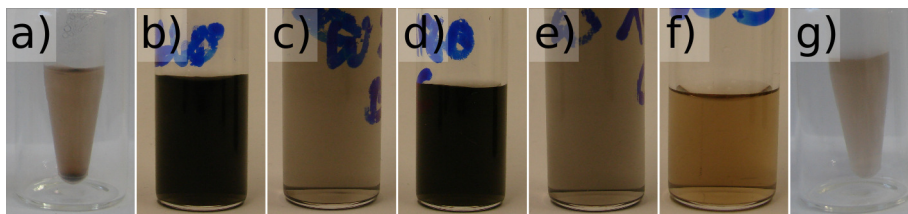


Abbildung 3.3.: Photographien mikrobieller Pd-Proben: mPd-1 (a); mPd-2 (b); mPd-3 (c); gereinigter und filtrierter Suspensionen in MOPS-Puffer – mPd-2 (d); mPd-3 (e) sowie Citrat-stabilisierter Pd-NP-1 (f, g).

Bodenkörper, der offenbar Mikroorganismen und Palladium enthielt. Versuche, feste Bestandteile im Ultraschallbad zu Redispergieren oder durch Zentrifugieren von der Suspension abzutrennen, waren nach erst einigen Wiederholungen erfolgreich. Danach wiesen diese eine bräunliche Färbung auf, ähnlich der Citrat-stabilisierter Pd-NP-Suspension (g). Die so erhaltenen Proben wurden für die weitere Charakterisierung, nach einer erneuten Behandlung im Ultraschallbad präpariert.

Mikrobiell produzierte Pd-Proben - mPd-2 und 3 in MOPS-Puffer wiesen ein einheitlicheres Erscheinungsbild auf (b,c). Diese Proben waren dunkelbräunlich bis schwarz gefärbt, enthielten zudem einen geringen Anteil an Feststoffmaterial und selten einen Bodensatz. Mit Spritzenfilterung (PVDF; 0,45 μm) wurde von den meisten Probenlösungen eine dunkelbraungräuliche Suspension frei vom Feststoff erhalten (d,e), welche bevorzugt für die weiteren Untersuchungen präpariert wurden. mPd-Suspensionen in MOPS-Puffer fehlte nach Verdünnung (b-e) ein leichter gelblicher Farbschimmer, der typischerweise bei nanopartikulärem Pd (f, g) zu beobachten war.

3.2.2. Strukturelle Eigenschaften

Die Untersuchung von Struktur, Form und Größe mikrobieller Pd-Proben, welche mit Bio-reduktion durch Natriumformiat an *S. oneidensis* MR-1 erhalten worden waren, geschah in erster Linie mit TEM. Ebenso wurden Proben mit XRD untersucht und aus den gewonnenen Daten Partikel- bzw. Kristallitgröße sowie Informationen über die vorliegenden kristallographischen Phasen ermittelt.

Abbildungen von mikrobiellen Pd-Präparaten mit TEM (s. Abb. 3.4), welche mit Natriumfumarat und Natriumformiat erzeugt worden waren (mPd-1), bestätigen die oben beschriebenen Beobachtungen beim Dispergieren der Proben. Deutlich erkennbar ist, dass größtenteils sphärische Pd-Nanopartikel in einem stark agglomerierten

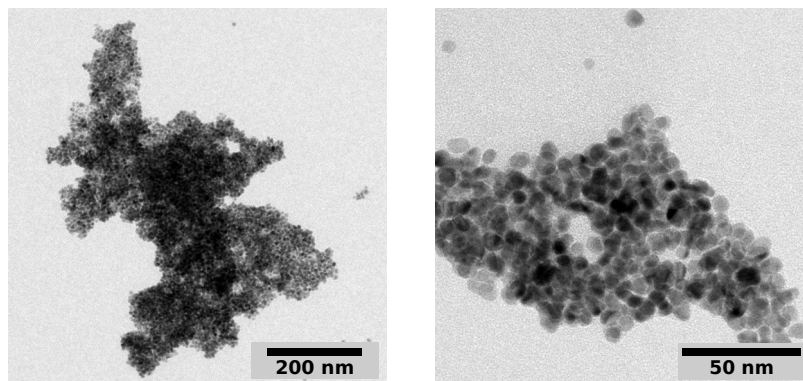


Abbildung 3.4.: Aufnahmen mit TEM von mikrobiellen Pd-Proben aus der Reduktion an *S. oneidensis* mit Natriumfumarat und Natriumformiat (mPd-1).

Zustand vorlagen. Der mittlere Durchmesser d_{TEM} betrug $6,7 \pm 1,3$ nm. Das hinzugefügte Fumarat konnte die Form der Nanopartikel stabilisieren, da das Anion der kurzkettigen Dicarbonsäure (*trans*-Butendisäure) eine ähnliche Struktur wie das Citrat aufweist, welches in der Kolloidherstellung als Stabilisator eingesetzt wird (vgl. Kap. 2). Fraglich ist wie viel Fumarat nach fünf Tagen Inkubationszeit vorlag oder ob es bereits abgebaut wurde, bevor die Bio-reduktion durch Zugabe der Palladat- und Formiatlösung initiiert wurde. Neben Biomolekülen aus dem Metabolismus der Bakterien konnten auch Bestandteile des Fleischextraktes in den Proben vorliegen. Einerseits können diese ebenfalls die NP stabilisieren und andererseits deren beobachtete Agglomeration durch hydrophobe Wechselwirkungen hervorrufen.

Zwei weitere Serien mikrobieller Pd-Proben wurde durch Reduktion mit Natriumformiat in MOPS-Puffer und jeweils unterschiedlichem Pd-Gehalt hergestellt (mPd-2 u. -3). Die nähere Untersuchung mit Elektronenmikroskopie ergab, dass überwiegend aggregierte Nanostrukturen und nur ein geringer Anteil an vereinzelt Nanopartikeln vorlag (s. Abb. 3.5). Die Größe der Aggregate ließ sich anhand der TEM-Abbildungen generell schwer abschätzen und schien in einem Größenbereich von 20 bis 200 nm sehr breit verteilt zu sein. Für die Auswertung der TEM-Abbildungen wurde der mittlere Durchmesser der Struktursegmente in den Aggregaten gemessen. Die Strangbreite betrug $4,6 \pm 1,6$ nm und $3,6 \pm 1,2$ nm bei einer Ansatzkonzentration von 360 mg L^{-1} bzw. 180 mg L^{-1} . Die Ähnlichkeit der Gestalt der Aggregate und auch die Verringerung der mittleren Segmentbreite bei einer geringeren Konzentration des Pd-Präkursors ließ einen Diffusions-limitierten Wachstumsmechanismus vermuten. Die weiterführende Analyse der TEM-Abbildungen ergab eine fraktale Dimension von $1,56 \pm 0,09$

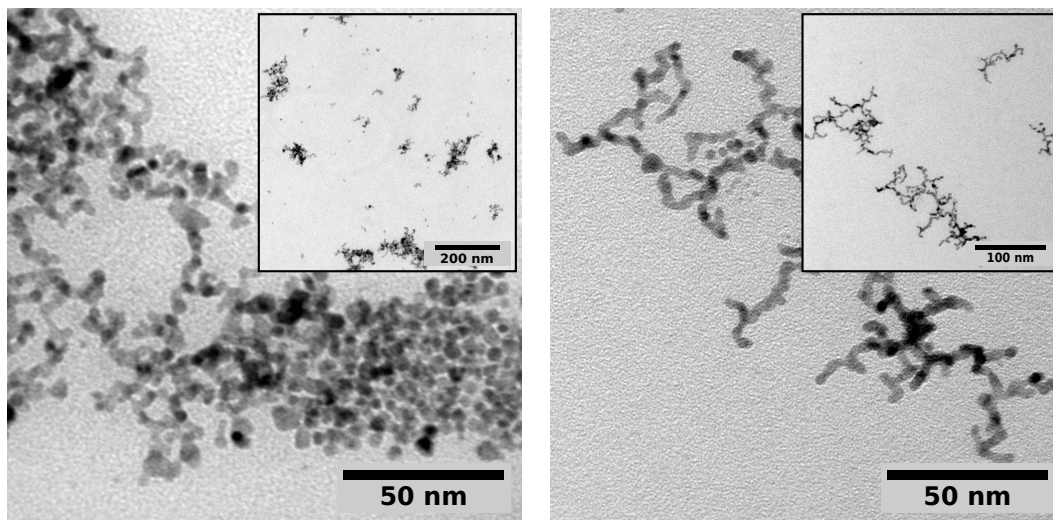


Abbildung 3.5.: Aufnahmen mit TEM von mikrobiellem Pd, hergestellt in MOPS-Puffer durch Reduktion mit Natriumfomiat mit einem Pd-Gehalt von 360 mg L^{-1} (links) und 180 mg L^{-1} (rechts).

für Aggregate der Suspensionen mPd-2 ($360 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ L}^{-1}$) bzw. mPd-3 von $1,59 \pm 0,08$ bei niedrigerem Pd-Gehalt ($180 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ L}^{-1}$). Demzufolge besaßen die Aggregate beider mPd-Suspensionen eine große Ähnlichkeit hinsichtlich ihrer Gestalt und unterschieden sich geringfügig im Durchmesser der Stränge.

Gefriergetrocknete Substanzen des mikrobiellen Pd – mPd-1 und -2 wurden mit Pulver-Röntgendiffraktometrie charakterisiert (s. Abb. 3.6 a u. b). Die Phasenanalyse ergab Übereinstimmung mit metallischem Pd(0) für beide Proben. Weitere Phasen wie Palladiumoxid oder -hydrid lagen demzufolge nicht mit einem Massenanteil von größer als 5 Gew.-% vor. Der breite Reflex bei $62,5^\circ 2\theta$ rührte von einer Oxidschicht auf dem Probenträger her.

Diffraktogramme von mikrobiellen Pd-Proben mit MOPS-Puffer (b) wiesen zusätzlich eine zweite überlagerte Serie von Reflexen auf. Aufgrund des hohen Gehaltes der MOPS-Puffers bestand der Verdacht, dass dieser bei der Gefriertrocknung kristallisierte. Für den direkten Vergleich wurde ein Diffraktogramm des MOPS-Natriumsalzes (c) aufgenommen, deren Reflexmuster sich gut mit der zweiten Reflexserie in dem der mPd-Proben deckte. Dies wies auf einen nicht zu vernachlässigenden Anteil des Na-MOPS-Puffers in den gefriergetrockneten Präparaten des mikrobiellen Pd hin.

Mit der SCHERRER-Gleichung (s. Gl. 1.31, S. 25) wurde die Verbreiterung des $[111]$ -Reflexes, bei $40,1^\circ 2\theta$ und des $[220]$ -Reflexes, bei $68,1^\circ 2\theta$ ausgewertet. Für mikrobielles Pd ohne MOPS-Puffer – mPd-1 wurde eine Kristallitgröße von $6,4 \text{ nm}$ und mit

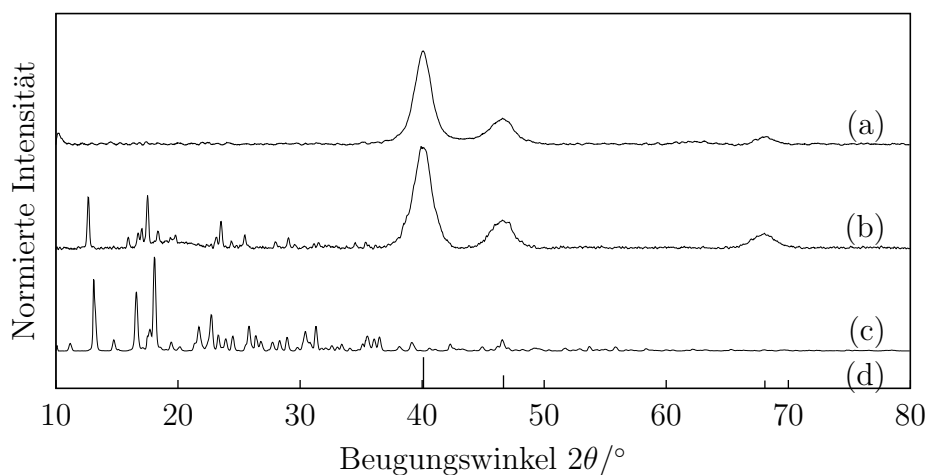


Abbildung 3.6.: Pulver-Röntgendiffraktogramme von gefriergetrockneten Substanzen des mikrobiellen Pd, hergestellt ohne - mPd-1 (a) und in MOPS-Puffer -mPd-2 (b) sowie des Natriumsalz des MOPS-Puffers (c) mit Referenz des Palladium - Pd⁰; PDF C5-681 (d) unterlegt.

MOPS-Puffer – mPd-2 von 5,3 nm ermittelt. Diese Werte liegen in einer Größenordnung mit der mittleren Partikelgröße aus der Auswertung von TEM-Aufnahmen. Die erhaltenen Größe für die Proben mPd-1 stimmten gut überein, während für mPd-2 um 0,7 nm ein wenig erhöhter Wert ermittelt wurde. Dem zu Grunde liegt eine methodische Ursache, da bei den Aggregaten nur die Breite der Segmente gemessen wurde. Inwiefern die Kristallitdomänen innerhalb der Stränge ausgebreitet vorlagen, wurde nicht näher untersucht.

Detailinformationen über die Kristallstruktur von Nanopartikeln und nanostrukturierten Aggregaten der Proben mPd-1 bzw. -2 wurden mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) erhoben. Exemplarische Abbildungen der Untersuchungen sind in Abbildung 3.7 gezeigt. Für die Auswertung wurden die gekennzeichneten Bereiche mit sichtbarem Interferenzmuster der Netzebenen ausgewählt und davon mit *Fast Fourier Transformation* (vgl. Abschn. 1.5, Abb. 1.4) die eingebetteten FFT-Bilder erzeugt. Anhand des Abstands der Maxima vom Bildzentrum wurden die angegebenen Netzebenenabstände ermittelt.

Die Auswertung der Maxima der FFT-Bilder ergab hauptsächlich Netzebenenabstände um 0,222 nm und 0,232 nm. Die ermittelten Abstände für die sichtbaren Netzebenen wurden mit röntgenographischen Referenzdatensätzen für Palladium und Palladiumhydrid (STOE Peak File: C5-681 und C18-951) abgeglichen, die auch im Anhang in

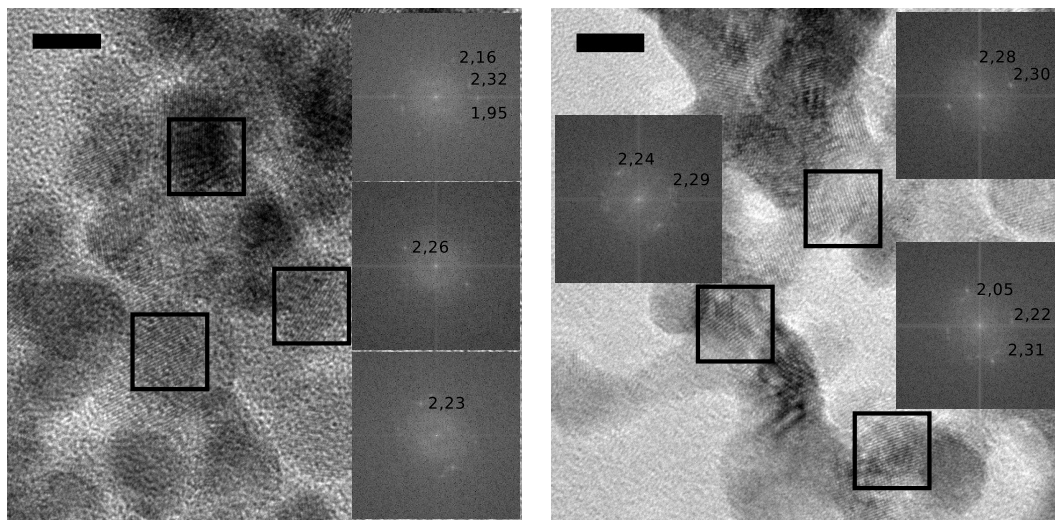


Abbildung 3.7.: Bilder mit HR-TEM von mikrobiellen Pd-Nanostrukturen erzeugt ohne (mPd-1; links) und in MOPS-Puffer (mPd-2; rechts) mit Skalenbalken entsprechend 5 nm und FFT-Bildern der eingerahmten Bereiche mit Netzebenenabstand der jeweiligen Reflexe in Å.

Tabelle B.3 (S. 123) aufgeführt sind. Die oben angegebenen Werte waren in Übereinstimmung mit den Abständen zu den Netzebenen mit den MILLERSchen Indizes $[111]$ des metallischen Palladium oder Palladiumhydrid, die beide kubischen Kristallstruktur kristallisieren. Die Einlagerung von Wasserstoffatomen in das Kristallgitter des Pd führt zu dessen Aufweitung. Die tabellierten Netzebenenabstände liegen für den $[111]$ -Reflex des Pd mit $2,24 \text{ Å}$ und des $\text{PdH}_{0,706}$ mit $2,32 \text{ Å}$ relativ nah beieinander, weswegen sie mit XRD kaum unterschieden werden können. Vermutlich kann die Wasserstoffeinlagerung bei der Oxidation des Formiat während der Synthese oder ebenso bei der Behandlung der Präparate im Ultraschallbad stattgefunden haben, da Pd eine hohe Affinität zu diesem Element auszeichnet. Mitunter wurde auch ein kleinerer Netzebenenabstand ermittelt, der im Referenzdatensatz ebenfalls Reflexen mit höheren MILLERSchen Indizes von Pd oder PdH zugeordnet werden konnte. Rückblickend wurde in den Pulverdiffraktogrammen kein Indiz für das Vorliegen von Palladiumhydrid vorgefunden, dessen $[111]$ -Reflex bei $38,78^\circ 2\theta$ liegen sollte (vgl. Abb. 3.6). Vermutlich lag der Anteil unterhalb von 5 Gew.-%, was etwa der Empfindlichkeit der P-XRD-Methode entspricht.

Mit SAED wurden Beugungsdiagramme von mikrobiellem Pd jeweils an mehreren Stellen aufgenommen (s. Abb. 3.8). Für die Indizierung wurden die reziproken Werte der einzelnen Ringradien bestimmt, welche den Netzebenenabständen d_N entsprechen

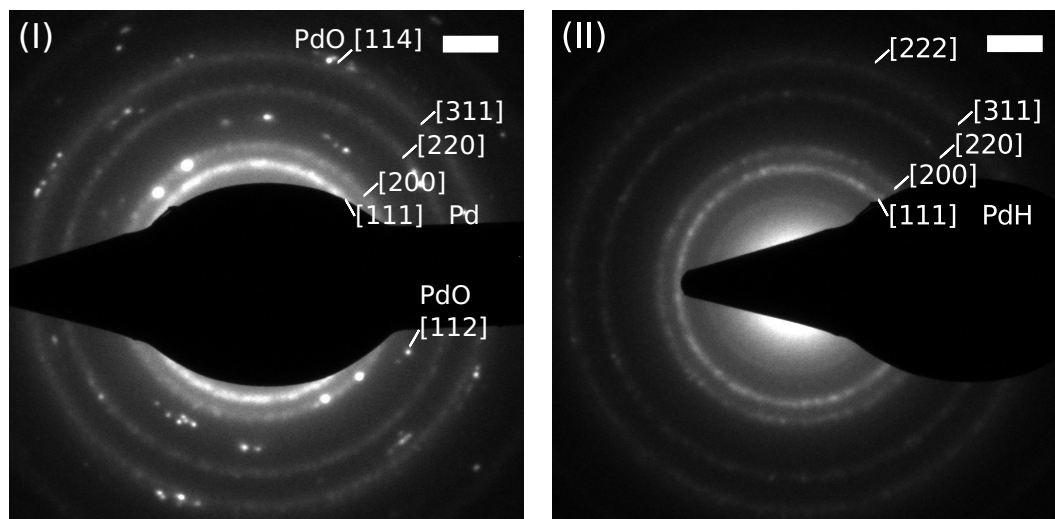


Abbildung 3.8.: SAED von mikrobiellem Pd (mPd-2) mit den MILLERSchen-Indizes für die angegebenen kristallographischen Phasen des Pd, PdH sowie PdO (Skalenbalken 5 nm^{-1}).

und mit kristallographischen Referenzdaten des Pd, PdH sowie PdO abgeglichen wurden (s. Anh. Tab. B.3, S. 123). Die MILLERSchen Indizes der Netzebenen sind in Abbildung 3.8 an den dazugehörigen punkt- bzw. ringförmigen Maxima eingefügt. Die Indizierung ergab ähnliche Ergebnisse, wie die Untersuchung mit P-XRD und HR-TEM. Dabei wurde festgestellt, dass die Präparate neben Palladium und dem -hydrid auch Palladiumoxid enthielten, wobei letztere vermutlich mit einem geringen Anteil vorlagen, da sie nicht an allen Probenstellen beobachtet wurden.

3.2.3. Umsatz und chemische Zusammensetzung

Um einen tieferen Einblick in die Biosynthese von nanostrukturiertem Pd mit Natriumformiat und dem Bakterium *S. oneidensis* zu erhalten, wurde die elementare Zusammensetzung von mikrobiell hergestellten Pd-Proben ermittelt. Dazu wurden optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) angewendet. Ziel der Untersuchungen war es einerseits den Umsatz des Pd im mikrobiellen Herstellungsverfahren in MOPS-Puffer zu ermitteln. Andererseits wurden die Proben auf das Vorhandensein weiterer Elemente, wie z.B. Schwefel der zur Vergiftung der Nanokatalysatoren führen kann, analysiert. Zudem ermöglichte XPS die Aufklärung der Oxidations- und Bindungszustände des Pd.

Tabelle 3.3.: Ermittlung des Umsatzes an Pd im mikrobiellen Herstellungsverfahren anhand der ICP-OES-Analyse des Pd-Gehalt der Probe und dem Verlust im Permeat der Filterzentrifugation (Sartorius Vivaspin; PVDF 5 kDa).

Probe	Pd-Gehalt in mg L^{-1}	Pd-Verlust in mg L^{-1}	rel. Verlust	Umsatz
mPd-2a	$357,8 \pm 3,2$	$0,5 \pm 0,1$	0,15 %	99,85 %
mPd-2b	$310,1 \pm 2,8$	$37,9 \pm 0,3$	12,23 %	86,07 %
mPd-3	$198,7 \pm 1,2$	$30,0 \pm 0,2$	15,10 %	82,22 %

Zur Ermittlung des Umsatzes von Pd im mikrobiellen Verfahren in MOPS-Puffer wurden Proben und Permeate der Filterzentrifugation (Sartorius Vivaspin; PVDF 5 kDa) mit ICP-OES analysiert und eine Bilanzierung aufgestellt (s. Tab. 3.3). Zur Ermittlung des Pd-Verlustes wurden mPd-Proben bis zur Trockne des Filters zentrifugiert und klare Flüssigkeiten mit einer gelblichen Färbung im Bodengefäß der Zentrifugalkonzentratoren erhalten.

Die ermittelten Pd-Gehalte der ungefilterten mPd-Suspensionen lagen im Bereich der nominellen Angaben von 360 mg L^{-1} bzw. 180 mg L^{-1} . Eine Ursache für Abweichungen des Grundgehaltes kann die Probennahme aufgrund der ausgeprägten Tendenz zur Agglomeration und Sedimentation gewesen sein. Im Permeat der Zentrifugenfiltration wurden Anteile von bis zu 15 % des Pd wiedergefunden und nur für eine Probe ergab die Bilanzierung einen fast vollständigen Umsatz.

Aus den Angaben der Herstellungsvorschrift (s. Anh. B.1, S. 121) ergibt sich rechnerisch ein Umsatz von 74 % durch chemische Reaktion, auf Basis der Redoxäquivalente des Formiat (vgl. Diskussion zu Gl. 3.1 u. 3.2). Weiterer Umsatz des Pd kann bspw. durch Mikroorganismen oder andere Reduktionsmittel stattgefunden haben. Ebenfalls kann die Unterbestimmung von nicht reduziertem Edelmetall nicht ausgeschlossen werden, da Palladiumionen möglicherweise von der biologischen Substanz adsorbiert und somit im Zentrifugenfilter zurückgehalten wurden.

Die Untersuchung mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)⁵ ermöglichte es, quantitative Information über das Vorhandensein auch leichterer Elemente sowie über den Oxidationszustand eines Elements zu gewinnen. Das Spektrum einer Übersichts-

⁵Die Charakterisierung und Auswertung wurde von Matthias Holzschuh am Institut für Polymerforschung e. V. (IPF) in Dresden durchgeführt.

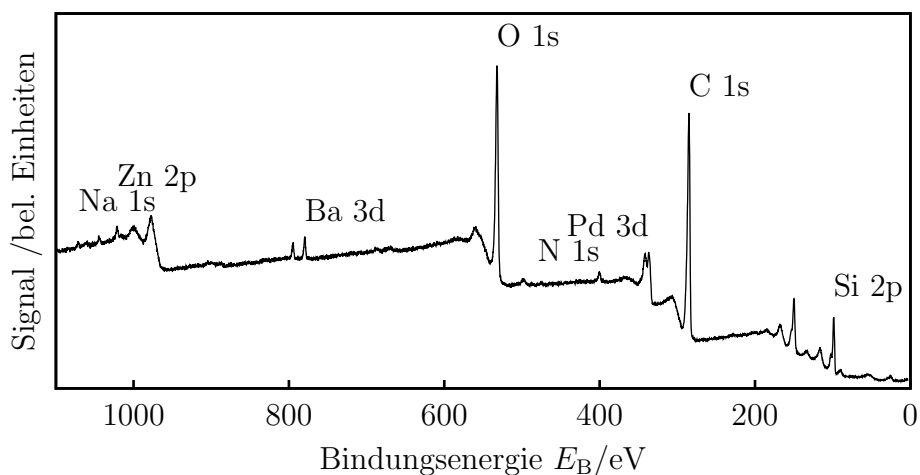


Abbildung 3.9.: XPS-Übersichtsspektrum eines mikrobiellen Pd (mPd-1) mit Bezeichnung der Hauptsignale.

messung an einem gefriergetrockneten Präparat von mikrobiellem Pd ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Gemäß der Quantifizierung waren die Hauptbestandteile Kohlenstoff (72 %) und Sauerstoff (24 %) und in geringerem Anteil lagen Stickstoff (1 %) und Palladium (2 %) vor. Das Signal des Silizium stammte vermutlich vom Probenenträger her. In Spuren (< 1 At.-%) waren Zink, Halogenide, Erdalkali- und Alkalimetalle enthalten. Demnach bestand das Präparat überwiegend aus bioorganischer Substanz und Palladium mit Spuren von Salzen.

Hohe Gehalte an Kohlenstoff und Sauerstoff konnten auf Hydroxyl-, Carbonyl- oder auch Carboxyl-Gruppen in Kohlenwasserstoffverbindungen hinweisen. Moleküle mit diesen funktionellen Gruppen könnten als Stabilisatoren an die Oberfläche der Nanopartikel binden. Zum einen kann es sich dabei um Biomoleküle, zum anderen um hinzugegebene Reagenzien bzw. deren Oxidationsprodukte gehandelt haben. Stickstoff kommt natürlicherweise in Aminosäuren vor, die molekulare Grundbausteine von Proteinen, RNA, DNA und Lipopolysacchariden sind. Deren freie Aminogruppen konnten an die Oberfläche des Pd binden und die Nanostrukturen stabilisieren.

Ebenfalls wurden mit XPS Detailspektren (s. Abb. 3.10) von gefriergetrockneten mPd-Präparaten aufgenommen und für Komponenten der Oxidationsstufen 0 und +II angepasst. Das typische Doublett des Pd(0) bestand aus zwei Signalen bei einer Bindungsenergie E_B von 335,1 eV und 340,3 eV mit hoher Intensität. Ein zweites Doublett mit weniger Intensität bei höherer Bindungsenergie von 336,0 eV und 341,5 eV wies auf eine oxidierte Spezies hin.^[117] Dabei kann es sich einerseits um das Metalloxid bspw. an der Oberfläche der Nanostrukturen und andererseits um (bio-

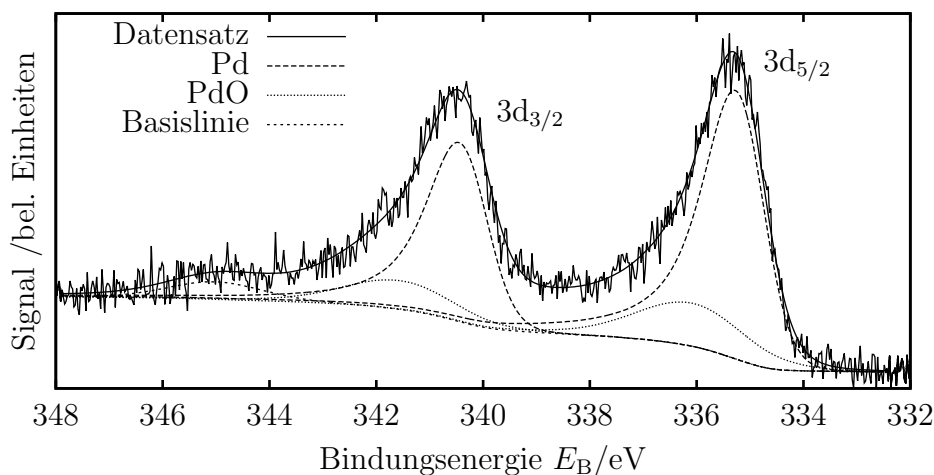


Abbildung 3.10.: XPS-Detailspektrum von mikrobiellem Pd (mPd-1) mit Kurvenanpassung für die Spezies Pd(0) und Pd(+II).

sorbiertes) Pd^{2+} in ionischer oder komplexierter Form handeln. Die Quantifizierung anhand der Komponenten im Detailspektrum ergab einen Anteil von 80 % metallischem Pd(0). Das ist in erster Linie im Einklang mit den ermittelten Umsatz anhand der ICP-OES-Analysen. Jedoch bestätigt es nicht eindeutig deren Schlussfolgerung, dass die Umsetzung des Palladium unvollständig war, da auch nanostrukturierte Edelmetalle zur Ausbildung einer Oxidschicht an der Oberfläche neigen.

Eine weitere Untersuchung der Zusammensetzung erfolgte mit REM/EDX-Analyse. Für die Quantifizierung wurden die jeweiligen L- oder K-Linien der Elemente Palladium, Phosphor und Schwefel ausgewertet. Alle untersuchten Präparate des mikrobiellen Pd enthielten einen hohen Anteil an Palladium (96 %) sowie Schwefel (3 %) und Phosphor (1 %) in geringeren Anteilen. Das Vorkommen von Schwefel in allen Proben weist auf das Vorliegen von Aminosäuren in Verbindungen wie Proteinen und Lipopolysacchariden hin, die von den Mikroorganismen bzw. auch aus der Nährlösung für deren Kultivierung stammen konnten. Typische Biomoleküle, die Phosphor enthalten, sind beispielsweise RNA, DNA sowie ATP. Generell sind Ergebnisse der EDX-Analyse kritisch zu betrachten, da die leichteren Elemente wie Stickstoff ($Z=7$), Sauerstoff ($Z=8$), Schwefel ($Z=16$) und Phosphor ($Z=15$) nicht so gut bestimmt werden können wie das schwerere Element Palladium mit der Ordnungszahl Z von 46. Mit jeder der verwendeten Methoden wurde eine unterschiedliche Menge an chemischen Elementen analysiert. Demnach waren Palladium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff die Hauptbestandteile der Proben. Schwefel sowie Phosphor lagen nur mit einem sehr geringen Anteil neben Spuren von Salzen in den Proben vor.

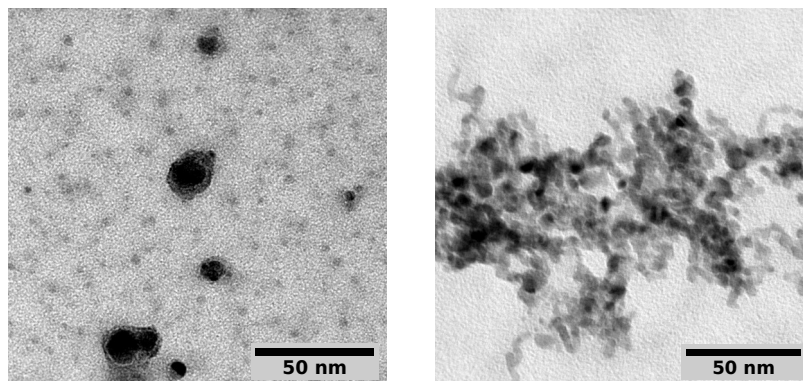


Abbildung 3.11.: Bilder der TEM an mikrobiellem Pd - mPd-1 (links) und mPd-2 (rechts) mit Kontrastverstärkung für organische Bestandteile – *Staining* durch Wolframatophosphorsäure nach FLORIS *et al.*^[60]

3.2.4. Untersuchung der organischen Bestandteile

In der Probenmatrix von mikrobiellem Pd wurden Anteile von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff sowie Schwefel und Phosphor mit geringeren Gehalten nachgewiesen (s. Abschn. 3.2.3). Diese kommen natürlicherweise in verschiedenen bioorganischen Molekülen vor, die als Stabilisatoren fungieren können und an der Oberfläche der Nanomaterialien verbleiben. Proben von mikrobiellem Pd wurden hinsichtlich der Charakterisierung ihrer organischen Bestandteile mit Elektronenmikroskopie, Thermogravimetrie und Infrarotspektroskopie charakterisiert.

Für die Abbildung von organischen Verbindungen mit TEM wurden die Präparate nach der *Staining*-Methode von FLORIS *et al.* mit einer wässrigen Lösung von Wolframatophosphorsäure behandelt (s. Abschn. 1.5 u. Anh. B.2, S. B.2).^[61] Die Ergebnisse der Untersuchungen unterschiedlicher mPd-Proben sind in Abbildung 3.11 gezeigt. Ein offensichtlicher Nachteil der Prozedur war, dass sich Salzablagerungen auf dem Trägerfilm bildeten und die Helligkeit des Bildhintergrundes abschwächten. Das scheint vermutlich bei der Herstellung des Präparates zu Abbildung 3.11, links stattgefunden zu haben.

Die Partikel des mPd-1-Präparates, hergestellt durch Reduktion mit Natriumfumarat und Natriumformiat, wiesen eine Umhüllung auf, wie in Abbildung 3.11 links dargestellt ist. Diese äußerte sich in einer helleren Grauabstufung als die Partikel und war nur um diese herum festzustellen. Diese ähnelte dem Erscheinungsbild von Lipid-beschichteten Pd-Magnetit-Präparaten mit TEM, die zur Kontrolle der *Stai-*

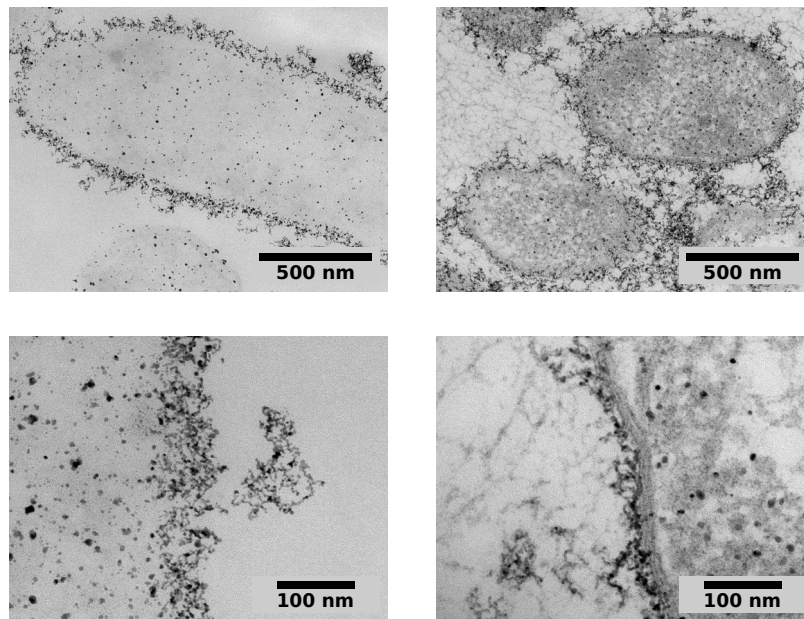


Abbildung 3.12.: Bilder der TEM-Untersuchung von mikrobiellem Pd (mPd-2) mit *S. oneidensis* hergestellt in MOPS-Puffer nach erfolgter Einbettung, Sektionierung sowie *Staining* nur mit Uranylacetat (jew. links) und auch mit Osmiumtetroxid (jew. rechts) behandelt.^[61]

ning-Methode angefertigt worden waren (vgl. Abb. 1.5 S. 23). Wahrscheinlich waren die mPd-NP in den mPd-1-Proben von einer Schicht organischen Materials umhüllt. Bei TEM-Präparaten von mikrobiellem Pd in MOPS-Puffer wurden keine dunkle Schattierungen um die Aggregate beobachtet (Abb. 3.11 rechts), weshalb vermutlich keine Biomoleküle daran assoziiert vorlagen.

Des Weiteren wurden mPd-2-Proben in ein Polymer eingebettet, sektioniert und mit *Staining* für die TEM präpariert.⁶ Zur Kontrastverstärkung wurden die Sektionen einmal nur mit Uranylacetat (Abb. 3.12 jew. links) und ein andermal auch mit Osmiumtetroxid (jew. rechts) behandelt. Die Bakterien der *S. oneidensis* wiesen eine typische lang gezogene Form auf. Bei der Sektionierung wurden neben den Längs- auch Diagonal- sowie Querschnitte der Mikroorganismen erhalten, die entsprechend der Ausrichtung zur Schnittebene oval bzw. rund erschienen, wie es in Abbildung 3.12 oben rechts zu sehen ist. Das *Staining*-Positiv der Zellmembran konnte nach Behandlung mit Osmiumtetroxid mit TEM abgebildet werden und erschien als dunklen

⁶Die Präparation wurden am Max-Planck-Institut für molekulare Zellbiologie und Genetik (MPI-CBG), Pfotenhauerstraße 108, 01307 Dresden bei Tobias Fürstenhaupt in Auftrag gegeben und von Weihua Leng nach der Vorschrift von ABBOUD *et al.* durchgeführt.^[61]

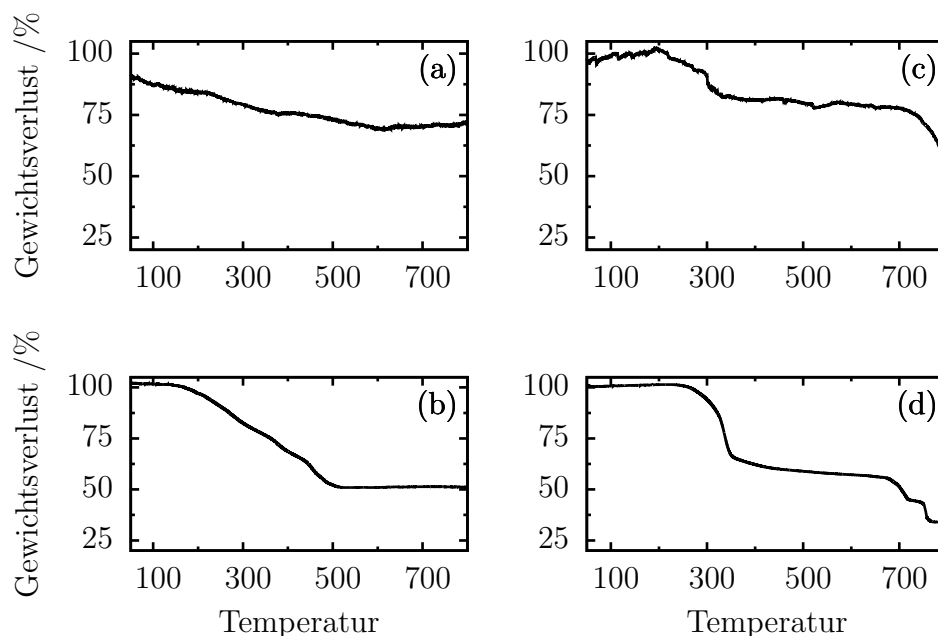


Abbildung 3.13.: Messkurven der thermogravimetrischen Analyse des mPd-1 (a), mPd-2 in MOPS-Puffer (b), Citrat-stabilisierter Pd-NP-1 (c) und dem Natriumsalz des MOPS-Puffers (d).

Doppellinie, wie es in Abbildung 3.12 jeweils rechts zu sehen ist. Außerdem wurde beobachtet, dass nicht mehr alle Zellmembranen intakt waren.

Deutlich sichtbar waren die Pd-Aggregate, welche sowohl abseits der Mikroorganismen als auch direkt an deren Zellmembran vorlagen (s. Abb. 3.12 unten). Auch über die Querschnitte der Zellen verteilt waren dunkle Punkte erkennbar, die vermutlich Pd-NP darstellten. Diese konnten durch Reduktion von biosorbierten Pd-Ionen bei der Fixierung mit dem verwendeten HEPES-Puffer⁴ (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinethansulfonsäure) entstanden sein. Es schien sich dabei nicht um Partikel zu handeln, die bei der Sektionierung abgetragen und an einer anderen Stelle abgelagert wurden, denn diese wären regelmäßig über das ganze Präparat verteilt gewesen. Ebenso wurden Mikroorganismen vorgefunden, an deren Zellmembran keine Pd-Aggregate vorlagen (s. Abb. 3.12 links oben). Mikrobielles Pd, hergestellt in MOPS-Puffer, lag überwiegend außerhalb der Zellen vor und es wurde kein daran gebundenes organisches Material mit TEM und *Staining* beobachtet.

Gefriergetrocknete Präparate der mikrobiellen Pd-Proben wurden mit thermogravimetrischer Analyse untersucht, um den Anteil der organischen Bestandteile zu ermitteln. Der ermittelte Massenverlust unter Argon wies nur auf einen geringen Anteil

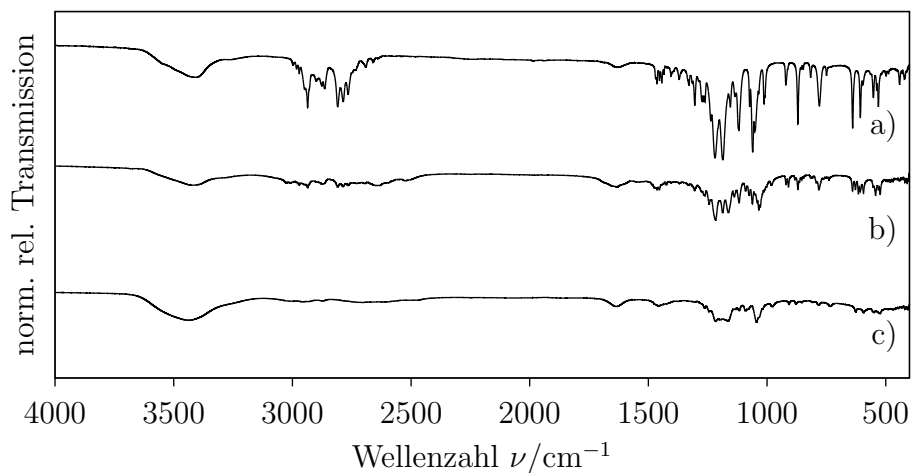


Abbildung 3.14.: IR-Spektren des MOPS-Puffer (a) sowie von gefriergetrockneter Substanz der *S. oneidensis* ohne (b) und mit Pd (c).

von etwa 0,04 % Abnahme bzgl. des Gesamtgewichts an flüchtigen Verbindungen hin. Die TGA-Messkurven für mPd-1 und 2 (a bzw. b), Citrat-stabilisierte Pd-NP (c) und Na-MOPS (d) unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Mikrobielles Pd ohne MOPS-Puffer (mPd-1) wies bis zu einer Temperatur von 700 °C einen kontinuierlichen Masseverlust von etwa 20 % auf (a). Präparate von mikrobiellem Pd mit MOPS-Puffer (mPd-2), wiesen dagegen einen wesentlich höheren relativen Masseverlust von etwa 50 % auf, der andeutungsweise in mehreren Stufen verlief (b). Zum Vergleich wurden experimentelle Daten von Citrat-stabilisierten Pd-NP (c) und dem Natriumsalz des MOPS-Puffers aufgenommen (d). Der Gewichtsverlust aufgrund der thermischen Zersetzung des Citrat fand bei etwa 300 °C statt und wies einen einstufigen Verlauf auf. Die Zersetzung des MOPS fand offenbar in mehreren Stufen statt, wobei die erste bei etwa 325 °C mit einem Masseverlust von circa 40 % verbunden war. Der Verlust bis 900 °C betrug ungefähr 70 % des Gesamtgewichts.

Beide mPd-Proben wiesen einen kontinuierlichen Gewichtsverlust bis zu einer Temperatur von 500 °C auf. Der komplexe Verlauf der Messkurven aufgenommen an den mikrobiellen Präparaten kann durch die Zersetzung einer Vielzahl weiterer Biomoleküle verursacht worden sein. Vermutlich war diesem Verlauf die stufenweise Zersetzung des MOPS-Puffers (bzgl. mPd-2) überlagert, da dieser mit einem relativ hohen Gehalt vorlag und dessen Oxidation durch die katalytische Wirkung des Palladium bei niedrigeren Temperaturen stattfand.

Mikrobielles Pd, das im MOPS-Puffer hergestellt worden war, wurde mit Infrarot- (s. Abb. 3.14) und Kernresonanzspektroskopie untersucht, um weitere Informationen über funktionelle Gruppen organischer Moleküle und deren Assoziation mit Pd zu gewinnen. Die Signale der Spektren beider Methoden stimmten in der Überzahl mit den Referenzdaten des MOPS-Puffers überein. Der Vergleich mit Referenzdaten der Spektrendatenbank SDBS⁷ ergab, dass ein Gemisch des MOPS-Natriumsalzes (Nr. 6054) und der korrespondierenden Säure (Nr. 6053) vorlag. Dies erklärt auch die weiteren Signale, die in den Spektren der mPd-Proben (b, c) im Vergleich zum Natriumsalz des Puffers (a) auftraten.

Versuche, den Gehalt des Puffers zu verringern, führten jedoch zur Destabilisierung der Dispersion und möglicherweise auch zur Zersetzung der Mikroorganismen oder Biomoleküle, insofern diese noch in den Proben vorlagen. Deswegen wurde versucht, die Proben in einen Phosphatpuffer (PBS, pH 7), durch mehrmaligen Austausch per Zentrifugalkonzentration, zu überführen. Das Spektrum des Phosphatpuffers wies weniger, jedoch breitere Signale auf, die in Überlagerung mit den Peaks des MOPS-Puffers erhalten wurden. Die Raman-Spektroskopie an mPd-Präparaten ergab keine verwertbaren Aussagen aufgrund einer stark auftretenden Fluoreszenz. Nähere Untersuchungen wurden nicht durchgeführt um aufzuklären, ob diese vom MOPS-Puffer stammte oder womöglich durch Biomoleküle hervorgerufen wurde.

Insgesamt war die spektroskopische Charakterisierung von mikrobiellem Pd hinsichtlich der Aufklärung von vorliegenden Stabilisatoren wenig aufschlussreich. Von einem anderen Standpunkt aus betrachtet, ist es ebenso möglich, dass keine Adsorbate an der Oberfläche der Nanostrukturen assoziiert vorlagen.

3.2.5. Eigenschaften der Suspensionen

Mikrobiell hergestellte Pd-Suspensionen wurden mit Dynamischer Lichtstreuung charakterisiert, um die Eigenschaften der Dispersion zu untersuchen und das ζ -Potential zu ermitteln. Dafür eigneten sich jedoch nur die mPd-Proben in MOPS-Puffer (mPd-2 u. -3), die sich mit einer Spritze filtern ließen (PVDF; 0,45 μ m) und deren Permeat immer noch eine dunkelbräunliche Färbung aufwies (vgl. Abb. 3.3). Demzufolge enthielt es Nanopartikel, Agglomerate oder Aggregate, an den denen Streuung des Lichts stattfinden konnte. Die gefilterten Suspensionen wurden mit 0,1 M MOPS-Puffer (pH 7) verdünnt, um eine ausreichend gute Statistik für die Messungen zu erhalten.

⁷<http://sdb.sdb.aist.go.jp> – abgerufen am 28.04.2015

Tabelle 3.4.: Ergebnisse der Größenermittlung von mPd-Suspension mit Dynamischer Lichtstreuung im Vergleich mit Citrat-stabilisierten Pd-NP.

Probe	1. Fraktion	2. Fraktion	Kumulation
	d_h in nm	d_h in nm	$D_{90\%}$ in nm
mPd-2a	$29,6 \pm 4,5$	$91,5 \pm 17,6$	106,8
mPd-2b	$18,5 \pm 2,7$	$82,1 \pm \dots$ ⁸	80,6
mPd-3	$32,8 \pm 5,4$	$183,3 \pm \dots$ ⁸	40,2
Pd-NP-1c	$7,0 \pm 0,9$	$90,1 \pm 7,7$	11,4

Die Größe der Streuobjekte in mikrobiellen Pd-Suspensionen (vgl. Abb. 3.5) mit MOPS-Puffer wurde mit Dynamischer Lichtstreuung erhalten. Zum Vergleich sind in Tabelle 3.4 auch die Untersuchungsergebnisse von Citrat-stabilisierten Pd-NP (vgl. Abb. 2.2) angegeben. Die gemeinsame Charakteristik aller untersuchten Suspensionen war eine bimodale Größenverteilung. Angeführt sind die Ergebnisse für die 1. und 2. Fraktion mit größerem hydrodynamischen Durchmesser d_h sowie der Summenparameter $D_{90\%}$, der intensitätsnormierten Verteilung.⁸

Die Untersuchung der Suspensionen von mikrobiellem Pd ergab ähnliche Größen, ermittelt für verschiedene Proben. Für die 1. Fraktion wurde ein hydrodynamischer Durchmesser d_h von rund 20 nm bis 30 nm ermittelt und für die 2. Fraktion wurden deutlich größere Werte erhalten. Der Summenparameter $D_{90\%}$ für mikrobielle Pd-Suspensionen, mit höherem Pd-Gehalt (mPd-2), zeigte eine Tendenz zur 2. Fraktion an, während bei niedrigem Pd-Gehalt (mPd-3) die 1. dominant auftrat. Zum Vergleich wurde bei nanopartikulären Suspensionen (Pd-NP) eine dominante Fraktion mit einem hydrodynamischen Durchmesser von circa 7 nm und zweite Fraktion mit größerem hydrodynamischen Durchmesser d_h vorgefunden, die vermutlich aus Agglomeraten oder Aggregaten der Primärpartikel bestand.

Die Interpretation von hydrodynamischen Größen war nicht ohne Berücksichtigung elektronenmikroskopischer Abbildungen möglich. Demzufolge entsprechen die beiden Fraktionen in mPd-Suspensionen vermutlich den Aggregaten, die mit TEM beobachtet wurden (vgl. Abb. 3.5 u. 3.12). Größere Formationen können durch die Filtrierung zurückgehalten worden sein. Kleinere vereinzelte Partikel, ähnlich den Citrat-stabilisierten Pd-NP, wurden mit DLS nicht detektiert und lagen vermutlich nur mit

⁸Die Auflösung der Kanäle des Autokorrelators reichte nicht aus, um die Breite der Verteilung der 2. Fraktion in jedem Fall zu ermitteln.

einem geringen Anteil vor. Ebenfalls wurde versucht das ζ -Potential von mikrobiellen Pd-Suspension (mPd-2) zu ermitteln, um Informationen über deren Stabilisierung zu erhalten. Dabei konnten jedoch keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Die Ergebnisse schwankten in einem Bereich von -6 mV bis -35 mV . Daraus ließ sich nicht eindeutig schlussfolgern, ob die Suspensionen über sterische oder elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert vorlagen. Ursache dafür können Biomoleküle adsorbiert an der Oberfläche der Aggregate und verschiedene Stadien von deren Zersetzung gewesen sein.

Die Auswerteroutine zur Erhebung der hydrodynamischen Daten beruht auf der Modellvorstellung von kugelförmigen Streukörpern. Deshalb sind die oben angegebenen Daten zum mikrobiellen Pd kritisch zu betrachten, da sie vermutlich an Aggregaten mit einer unregelmäßigen Gestalt gemessen wurden. Dennoch geben sie einen Anhaltspunkt über die Eigenschaften der Nanomaterialien in der Suspension wieder. Mit den vorher erhobenen Daten der Strangbreiten oder Kristallitgröße sind sie nicht vergleichbar. Im Vergleich mit den TEM-Aufnahmen scheint die Ausdehnung der Aggregate mit Dynamischer Lichtstreuung unterschätzt worden zu sein. Die Untersuchungen belegten, dass bereits in der Suspension von mikrobiellem Pd aggregierte Nanostrukturen vorlagen.

3.3. Kontrollversuche zur mikrobiellen Herstellung

Für die Entwicklung eines eigenen Verständnisses von der mikrobiellen Synthese wurde eine Serie Kontrollversuche (**mPd-K**) zur Reduktion von Pd(II)-ionen aus dem mit Natriumformiat in MOPS-Puffer nach der Vorschrift von BUNGE *et al.* ohne Mikroorganismen durchgeführt.^[125] Dem Ausgangsversuch nach der Originalrezeptur entsprach die Zusammensetzung der Probe **mPd-K1**. Bei weiteren Versuchen wurden sowohl der Pd-Präkursor (2), der pH-Wert (3, 4) als auch die Gehalte an Na-Formiat oder MOPS-Puffer (5 bis 8) variiert, wie es im Anhang in Tabelle B.2 (S. 121) aufgeführt ist.

Die Herstellung unterschiedlicher Pd-Präkursoren erfolgte, indem PdCl_2 mit zwei molaren Äquivalenten Natriumchlorid oder Salzsäure in Wasser gelöst wurden, um jeweils den Tetrachlorokomplex des Palladium $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ zu bilden (**mPd-K-1** bzw. **-2**). Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Vorgehensweisen bestand im pH-Wert der Präkursorlösung, dessen Einfluss vom pH-Puffer MOPS abgefedert wurde. Der ursprüngliche pH-Wert von 7,3 wurde sowohl ins saure als auch ins alkalische Milieu



Abbildung 3.15.: Photographien einer Serie Kontrollversuche zur mikrobiellen Pd-Herstellung mit Variation der Parameter Pd-Präkursor (1 u. 2), pH-Wert (3 u. 4), niedrigere Gehalte an MOPS-Puffer (5 u. 7) bzw. höhere an Formiat (6 u. 8) gemäß Tabelle B.2 nach der Grundrezeptur von BUNGE *et al.*^[125]

durch Zugabe von HCl bzw. NaOH eingestellt (**mPd-K-3** bzw. **-4**). Des Weiteren wurden die Gehalte an Formiat verringert (**mPd-K-5** bzw. **-7**) oder des MOPS-Puffer erhöht (**mPd-K-6** bzw. **-8**). Vor dem Schütteln über Nacht wurde versucht, den Sauerstoff mit einem Stickstoffgasstrom auszutreiben und die Phiolen gasdicht mit einem Schraubverschluss verschlossen. Danach wurden die Lösungen stehen gelassen und weiter beobachtet.

Die Ansatzlösungen hatten alle eine sehr intensive gelbliche bis orangene Färbung, wie es die obere Photographie in Abbildung 3.15 zeigt. Nach Schütteln über Nacht hatten sich die Lösungen jedoch kaum sichtbar verändert und erst nachdem sie einige Zeit stehen gelassen wurden, traten bei einigen Proben Veränderungen auf. Die meisten Proben behielten die ursprüngliche Färbung bei und bei einigen Ansätzen, wie mPd-K-5, hatten sich nach wenigen Stunden Standzeit schwarze Aggregate gebildet (s. Abb. 3.15 unten). Mitunter hafteten Gasblasen an diesen, weswegen diese anfangs unterhalb der Oberfläche der Lösung schwebten und sich erst nach längerer Zeit absetzten. Nach einer Standzeit von mehreren Tagen klärten einige weitere Lösungen auf. In diesen hatte sich ein rotbräunlicher Bodensatz, vermutlich aus Palladiumoxid oder -chlorid, abgesetzt. Bei mehreren Wiederholungen der Serie konnten ähnliche

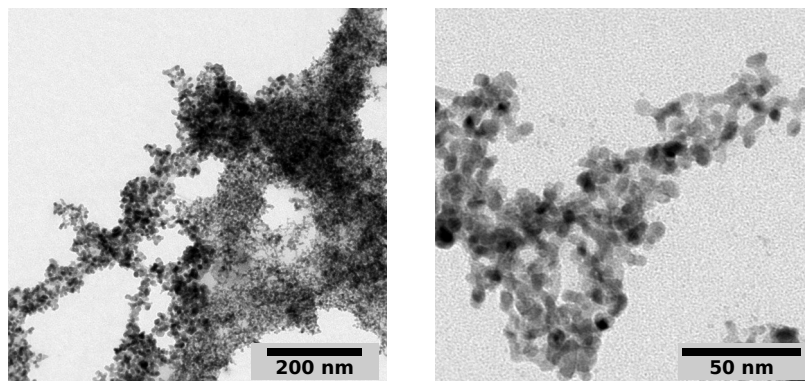


Abbildung 3.16.: Aufnahmen des schwarz erscheinenden Produkts aus dem Kontrollversuch mPd-K-5 zur mikrobiellen Pd-Reduktion durch Formiat in MOPS-Puffer mit TEM.

Beobachtungen gemacht werden, wobei die Bildung des schwarzen Feststoffes unspezifisch auftrat. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der Versuche ließ sich nicht schlussfolgern, welchen unmittelbaren Einfluss die Parameter auf die Reduktion zum Palladium hatten.

Offenbar bestand eine präparative Herausforderung, die bei der Probenherstellung nicht genügend beachtet wurde und sich erst bei einer gezielten Recherche im Nachhinein herausstellte. In einigen Publikationen zur mikrobiellen Herstellung wurde der Einfluss des Sauerstoffs als alternativer Elektronenakzeptor untersucht und diskutiert.^[98,105,123] Darin wurde festgestellt, dass eine Störung der Pd-Reduktion mit Formiat in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff auftrat. Die getroffenen Vorkehrungen zum Ansatz der Kontrollversuche reichten offensichtlich nicht aus, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen. Die Reproduzierbarkeit der Kontrollversuche lässt sich vermutlich steigern, indem Phiolen mit Durchstichseptum verwendet werden.

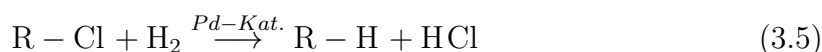
Das schwarze Produkt, welches bei den Kontrollversuchen erhalten worden war, wurde mit TEM näher untersucht (s. Abb. 3.16). Es zeigte sich, dass dieses aus sehr dichten nanostrukturierten Aggregaten bestand. Deren Erscheinungsbild wies eine große Ähnlichkeit mit dem in MOPS-Puffer hergestellten mPd und auch bekannten Edelmetall-basierten Netzwerkstrukturen auf (vgl. Abb. 3.5 u. Kap. 5). Die Auswertung der Strangbreite anhand der TEM-Abbildungen ergab eine bimodale Verteilung. Für die stärkeren Stränge wurde ein mittlerer Durchmesser von $8,9 \pm 2,1$ nm und für die dünneren Stränge von $4,9 \pm 1,4$ nm erhalten. Damit besaßen die dünneren Stränge eine ähnliche Größe wie mPd-Aggregate mit einer Strangbreite von $4,6 \pm 1,6$ nm. Die Analyse der fraktalen Dimension d_f dieser Netzwerkstrukturen ergab einen Wert von

$1,79 \pm 0,05$, der deutlich größer ist als von Aggregaten der mPd-Suspensionen (mPd-2 u. -3) mit $1,56 \pm 0,09$ und $1,59 \pm 0,08$.

Die Bildung von nanostrukturierten Pd-Aggregaten wurde durch chemische Reaktion bei Raumtemperatur erreicht. In der pH-gepufferten Reaktionslösung fand demzufolge die Reduktion der Pd-Ionen mit Natriumformiat nach den Reaktionsgleichungen (3.1) bis (3.4) statt. Aufgrund einer geringen Stabilisierung kam es vermutlich zu Verschmelzungen in der Nanostruktur, die zur Bildung der stärkeren Stränge führte. Im Vergleich der TEM-Abbildungen scheinen die Aggregate der Kontrollversuche dem mPd ähnlich, wobei erstere wesentlich dichtere und weiter ausgedehnte Strukturen mit einer höheren fraktalen Dimension aufwiesen.

3.4. Dechlorierung von Hexachlorbenzol

Für die Anwendung in der Umweltkatalyse sind Pd-basierte Katalysatoren sehr weit verbreitet, wie in der Einleitung schon angeführt wurde. Dies liegt an der Eigenschaft des Palladium besonders effektiv Hydrierreaktionen zu katalysieren, indem das Metall die Bindung im Wasserstoffmolekül aktiviert. Untersuchte Reaktionen in der Umweltkatalyse sind beispielsweise Hydrodechlorierungen (HDC), um schwer abbaubare (halogenierte, $R-Cl$) in biologisch leichter abbaubare (dehalogenierte) Moleküle $R-H$, gemäß Gleichung 3.5, umzuwandeln.



Mikrobielle Pd-Nanostrukturen wurden auf ihre Aktivität hinsichtlich der Hydrodechlorierung von Hexachlorbenzol getestet. Der Gehalt an Hexachlorbenzol wurde mit *Headspace*-Festphasenmikroextraktion und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert, um die katalytische Aktivität A_{Pd} zu ermitteln (s. Anh. B.2, Gl. B.1). Die Untersuchungen dazu wurden unter der Leitung von Leonard Böhm⁹ an der JLU Gießen durchgeführt. Zum Vergleich wurden ebenso chemisch hergestellte Pd-Suspensionen mit unterschiedlicher Partikelgröße untersucht. Die diesbezüglich ermittelten Aktivitäten A_{Pd} sind in Tabelle 3.5 erfasst.

Die Untersuchungen ergaben für mikrobielles Palladium, welches ohne MOPS-Puffer hergestellt worden war - mPd-1, Ergebnisse mit einer sehr großen Streuung. Es wur-

⁹Justus von Liebig Universität Gießen, Institute für Bodenkunde und Bodenkonservierung, Heinrich-Buff-Ring 26, 35392 Gießen

Tabelle 3.5.: Aktivität in der Hydrodechlorierung zum Abbau von Hexachlorbenzol von mikrobiellem Pd der verschiedenen Herstellungsstrategien im Vergleich mit chemisch synthetisierten Pd-NP mit unterschiedlicher Größe.

Probe	Aktivität A_{Pd} in $\text{L g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{min}^{-1}$	Probe	Aktivität A_{Pd} in $\text{L g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{min}^{-1}$
mPd-1	50 \cdots 350	Pd-NP-1a	115 \pm 48
mPd-2a	25 \pm 39	Pd-NP-1b	91 \pm 47
mPd-2b	38 \pm 2	Pd-NP-1c	127 \pm 45
mPd-2c	48 \pm 43	Pd-NP-1d	118 \pm 33
mPd-2d	68 \pm 17	Pd-NP-1e	89 \pm 36
mPd-3	118 \pm 17	Pd-NP-2	67 \pm 2
		Pd-NP-3	33 \pm 23

de ein Zusammenhang mit der Alterung und Agglomeration der Proben vermutet, weswegen die mikrobielle Herstellung in MOPS-Puffer angewandt wurde.

Mikrobielles Pd in MOPS-Puffer (mPd-2) wies eine wesentlich bessere Reproduzierbarkeit der Aktivität für die Dechlorierung des Hexachlorbenzol auf, die im Mittel $45 \pm 18 \text{ L g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{min}^{-1}$ betrug. Mikrobielles Pd in MOPS-Puffer mit einer geringeren Ansatzkonzentration (mPd-3) zeigte eine höhere Aktivität von $118 \pm 17 \text{ L g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{min}^{-1}$. Dies konnte mit einem besseren Dispersionsgrad des Katalysators zusammenhängen, da das Pd in diesen Proben in einem geringer aggregierten Zustand oder auch kleineren Aggregaten vorlag (vgl. Abschn. 3.2.2, Abb. 3.5). In diesem Fall wäre die chemische Reaktion weniger durch Diffusionsprozesse gehemmt abgelaufen.

Dafür sprach die vergleichbar hohe Aktivität von $108 \pm 17 \text{ L g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{min}^{-1}$, welche Citrat-stabilisierte Nanopartikel - Pd-NP-1 ($d_{\text{TEM}} = 6 \text{ nm}$) erreichten. Suspensionen mit größeren Partikeln - Pd-NP-2 ($d_{\text{TEM}} = 16 \text{ nm}$) und Pd-NP-3 ($d_{\text{TEM}} = 25,6 \text{ nm}$), die durch keimvermitteltes Wachstum erhalten wurden (vgl. Kap. 2.1.3), zeigten eine deutlich geringere Masseaktivität von $67 \pm 2 \text{ L g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{min}^{-1}$ und $33 \pm 23 \text{ L g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{min}^{-1}$ beim Abbau von Hexachlorbenzol. Die Ergebnisse bestätigten die Tendenz, dass sich mit steigender Partikelgröße die spezifische Oberfläche verringert und die massebezogene Aktivität abnimmt.

Ein direkter Aktivitätsvergleich zwischen nanopartikulärem Pd und den aggregierten Nanostrukturen war aufgrund ihrer strukturellen Unterschiede schwierig. Die Ag-

gregate des mikrobiellen Pd wiesen eine vergleichbare hohe Oberfläche wie die Pd-Kolloide (Pd-NP-1) auf, da die Strangbreite, Partikel- sowie Kristallitgröße ähnlich groß waren (vgl. Abschn. 3.2.2). Vermutlich hinderten Diffusionsprozesse in den kompakten Aggregaten die Umsetzung des Hexachlorbenzols unter Ausnutzung der gesamten Katalysatoroberfläche und könnten eine Ursache für deren niedrigere Aktivität sein. Der Dispersionsgrad des Katalysators schien ebenso ein ausschlaggebendes Kriterium zu sein, da die weniger kompakten Aggregate des mikrobiellen Pd mit niedriger Ansatzkonzentration (mPd-3) eine ähnlich hohe Aktivität wie chemisch synthetisierte Kolloide besaßen.

Schwer zu erfassen war der Einfluss des Abbauprozesses und der Zersetzung der Mikroorganismen. Danach konnte eine Vielzahl an freigesetzten Biomolekülen an die Nanostrukturen binden, deren Oberfläche für das Substrat blockieren oder sogar schwefelhaltige Verbindungen den Katalysator vergiften. Ein weiterer unbestimmter Einflussfaktor ist der Gehalt an nicht reduziertem Palladium, welches sowohl in mikrobiellen als auch chemisch synthetisierten Proben enthalten sein konnte. Es wurde jedoch davon ausgegangen, dass dieses vor der Katalyse bei der reduktiven Aktivierung mit Wasserstoffgas zu Pd(0) reduziert wurde.

3.5. Resümee

Im vorliegenden Kapitel wurden die Untersuchungsergebnisse von mikrobiellem Palladium vorgestellt und diskutiert. Mit den verwendeten Strategien der mikrobiellen Herstellung wurden nanostrukturierte Materialien erhalten, die überwiegend aus metallischem Pd bestanden. Je nach angewandter Vorschrift lagen agglomerierte Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 6 nm bis 7 nm oder aggregierte Nanostrukturen mit einer Strangbreite von ungefähr 3 nm bis 5 nm und einer Ausdehnung von bis zu mehreren hundert Nanometern vor. Die Strukturcharakteristika wurden auf unterschiedliche Vorgehensweisen bei der Herstellung zurückgeführt, wobei in beiden Fällen Natriumformiat als Reduktionsmittel für die Gewinnung von metallischem Palladium aus dem *tetra*-Chloropalladat-Komplex eingesetzt wurde.

Einerseits wurde die Zellkultur ohne einen zusätzlichen Reinigungsschritt eingesetzt und Natriumfumarat verwendet. Demnach konnten mehrere Komponenten, wie Proteine aus der Nährlösung oder das zugegebene Fumarat, zur Bildung und Stabilisierung von sphärischen Nanopartikeln beigetragen haben. Vermutlich handelte es sich um Biomoleküle, die mit *Staining* und TEM als Hülle um die Nanopartikel abge-

bildet werden konnten. Andererseits wurde die Zellkultur in einem oft in der Biologie verwendeten pH-Puffer (*N*-Morpholinopropansulfonsäure, MOPS) gereinigt und die mikrobielle Herstellung darin ohne Zusatz weiterer Stabilisatoren durchgeführt. Da in zellfreien Kontrollexperimenten ebensolche aggregierte Nanostrukturen durch Pd-Reduktion mit Natriumformiat in MOPS-Puffer erhalten sowie mit *Staining* und TEM keine biomolekulare Hülle beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass die Mikroorganismen keine weiteren potentiellen Form-Stabilisatoren freisetzen.

Mit der Anfertigung von Dünnschnittpräparaten und deren Untersuchung mit Elektronenmikroskopie gelang es, einen tieferen Einblick in das mikrobielle Herstellungsverfahren zu gewinnen. Die Zellmembranen der *Shewanella oneidensis* konnten mit Kontrastverstärkung deutlich abgebildet und die Lokalisierung der Pd-Aggregate an deren Außenseite aufgezeigt werden. Insgesamt wurden circa 80 % des vorgelegten Palladiumpräkursors im mikrobiellen Herstellungsverfahren zu metallischem Palladium reduziert, was der äquivalenten Menge an zugegebenem chemischem Reduktionsmittel entsprach. Die Charakterisierung der organischen Bestandteile und funktionellen Gruppen potentieller Stabilisatoren der Nanostrukturen war aufgrund der relativ hohen Konzentration des MOPS-Puffers wenig erfolgreich.

Die gewählte Herstellungsstrategie entsprach nach YONG *et al.* einer Bioreduktion, da Formiat als Reduktionsmittel (zusätzlicher Elektronendonator) eingesetzt wurde.^[123] Mit zellfreien Kontrollexperimenten gelang der Nachweis, dass die Bildung ähnlicher Aggregatstrukturen durch Pd-Reduktion mit Formiat erfolgte, auch wenn deren Reproduzierbarkeit durch die Störung von Sauerstoff schlecht war. Vermutlich waren die verwendeten Bakterien weder aktiv an der Oxidation des Formiat noch der Reduktion der Palladiumionen und demzufolge auch nicht am Elektronentransfer beteiligt. Ihre Rolle in der Synthese lässt sich daher eher passiv als keimvermittelndes Substrat für die heterogene Nukleation verstehen, da ein Einfluss der Mikroorganismen auf die Ausdehnung der Aggregate im Vergleich zu den zellfreien Kontrollversuchen feststellbar war.

Mit den verwendeten Vorschriften wurde eine chemisch-synthetische Strategie zur Reduktion von Pd unter Einbeziehung von Mikroorganismen der *Shewanella oneidensis* als Substrat umgesetzt. Eine Schutzfunktion durch anhaftende Biomoleküle gegenüber Destabilisierung der Dispersion oder Vergiftung des Katalysators konnte nicht bestätigt werden. Bezüglich der katalytischen Aktivität für die Dehalogenierung von Hexachlorbenzol konnte eine Steigerung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch die Verwendung des Herstellungsprotokolls mit MOPS-Puffer erreicht werden. Nach-

teilig erschien jedoch die Aggregatstruktur des mikrobiellen Pd, da sie trotz einer vermutlich ähnlich großen Oberfläche wie Citrat-stabilisierte Pd-NP eine geringere Aktivität aufwiesen. Die vermutete Ursache dafür war eine Hinderung durch Diffusionsprozesse aufgrund der dichten Aggregatstruktur, in der der Transport von Edukten und Produkten gehemmt ablief.

Für eine Anwendung zur der Bioakkumulation von Edelmetallen ist der gewählte Ansatz aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber gelöstem Sauerstoff nicht geeignet. Abhilfe könnte die Wahl eines anderen Reduktionsmittels wie Wasserstoff sein, was in der Fachliteratur bereits im Hinblick auf eine technologische Umsetzung publiziert wurde.^[105,109] Für die Anwendung in der heterogenen Katalyse zum Abbau von Hexachlorbenzol hat sich die Aggregatstruktur des mikrobiellen Pd als nachteilig gegenüber nanopartikulärem Pd erwiesen. Im Fokus der Anwendung des Verfahrens zur Katalysatorproduktion sollte daher die kontrollierte mikrobielle Herstellung fein dispergierter biokompatibler Nanokatalysatoren sein.

Die vorgestellten Nanomaterialien sollten ursprünglich als Ausgangspunkt für die Herstellung von hybriden Pd-Magnetit-Katalysatoren dienen, was im nächsten Kapitel behandelt wird. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit mit bekannten Edelmetall-Aerogelen und Aggregaten wurde einerseits das Zugrundeliegen eines Diffusions-limitierten Bildungsmechanismus vermutet.^[46,48,136,137] Darüber hinaus wurde die Herstellung von Aerogelen aus aggregiertem mikrobiellen Pd angestrebt und die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften und Oxidation von Methanol durchgeführt, über die im letzten Kapitel der Arbeit berichtet wird.

4. Palladium-Magnetit-Nanokatalysatoren

Magnetische Materialien auf der Basis von Eisenoxid sind aufgrund ihrer geringeren Giftigkeit im Vergleich zu Nickel- und Cobaltverbindungen für viele Anwendungen im Bereich der Umweltkatalyse attraktiv. Die frühe Entwicklung von magnetischen Partikeln war motiviert durch deren Verwendung zur Abbildung von Magnetfeldern und als Ferrofluide.^[138,139] Die aktuelle Forschung beschäftigt sich mit deren Einsatz in der Medizin für therapeutische sowie diagnostische Anwendungen.^[140,141] Magnetitpartikel werden dazu in das betroffene Gewebe eingebracht, um dieses lokal mit magnetischer Resonanz-Abbildung zu untersuchen oder durch magnetische Hyperthermie zu zerstören.^[142–145]

Des Weiteren sind magnetische Nanomaterialien als Adsorbentien oder Trägerkomponenten in der heterogenen Katalyse prädestiniert.^[146–148] Das Adsorbens bzw. der Katalysator, dessen Verbleib im Produktstrom unerwünscht ist, kann mit Magneto-separation bei einer kontinuierlichen Verfahrensführung aus diesem abgetrennt und

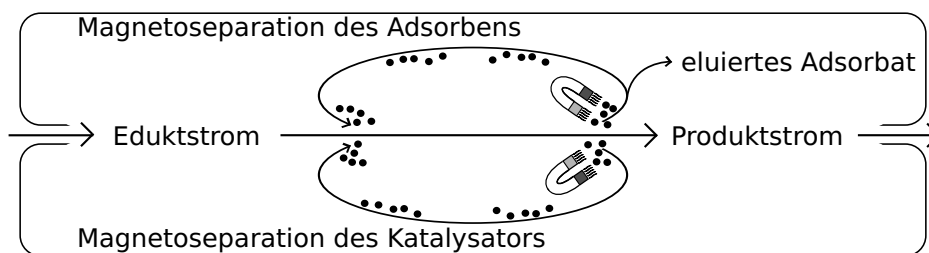
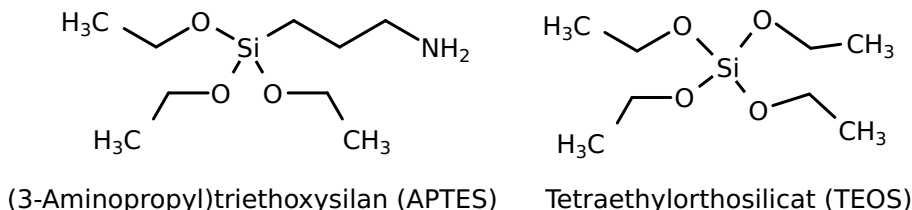


Abbildung 4.1.: Schema zur Anwendung der Magneto-separation bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung bspw. zur Produktreinigung durch Adsorption und in der heterogenen Katalyse mit Kreislaufführung des Adsorbens bzw. Katalysators.



wieder dem Eduktstrom zugeführt werden (s. Abb. 4.1).^[90,148,149] Solche Pd-basierten Nanokatalysatoren mit magnetischen Eigenschaften können eine Alternative zur Integration von Pd-NP in Polymer-Beschichtungen sein (vgl. Kap. 3.2.4). Eine Herausforderung, die bei der Entwicklung besteht, ist die magnetische und chemische Stabilität der Trägerkomponente Magnetit für die Gewährleistung einer effektiven Separation. Außerdem ist es eine gute Dispersion und feste Verankerung der katalytisch aktiven Komponente auf dem Träger wichtig, um eine hohe Aktivität und Langzeitstabilität zu erreichen.



Nachteilig für die Stabilität des Eisenoxids – Magnetit ist die Anfälligkeit gegenüber Korrosion und Auflösung im sauren pH-Milieu.^[150] Bei der Dechlorierung von persistenten organischen Schadstoffen, entsteht am Katalysator eine salzsaure Lösung (s. Gl. 4.1). Aufgrund der Verankerung des Pd direkt auf der Magnetit-Oberfläche, kann dies zur Degradation des Trägermaterials, Ablösung der Pd-NP, Oxidation des Magnetit zu nichtmagnetischen Eisenoxiden und letztendlich zum Verlust von Aktivität und Funktionalität führen. Aus toxikologischen Gesichtspunkten führt diese Zersetzung zur Freisetzung nanopartikulärer Bestandteile und zur Belastung des Produktstroms mit Schwermetallen, dessen Aufarbeitung notwendig sein wird. Dem kann durch Zusatz eines pH-Puffers entgegengewirkt werden. Andererseits kann in den Aufbau des Katalysators ein präventiver Schutz gegen Degradation durch Auflösung des Trägermaterials integriert werden.

Der gezielte Schutz des Magnetit vor Korrosion führt zum Erhalt der Aktivität und Funktionalität und einer Steigerung der Rezyklierbarkeit der Nanokatalysatoren. Für eine sichere Verankerung der Pd-NP an der Oberfläche von Oxiden können letztere mit einem Amino-Silan funktionalisiert werden.^[143,151] Die Molekülstruktur des 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) enthält eine Amino-Gruppe als spezifische Ankergruppe zum Beispiel für Pd. Die Vorstufe eines Silicats ist durch eine kurze Alkylkette mit dieser verbunden und kann an oxidische Oberflächen binden, wofür die

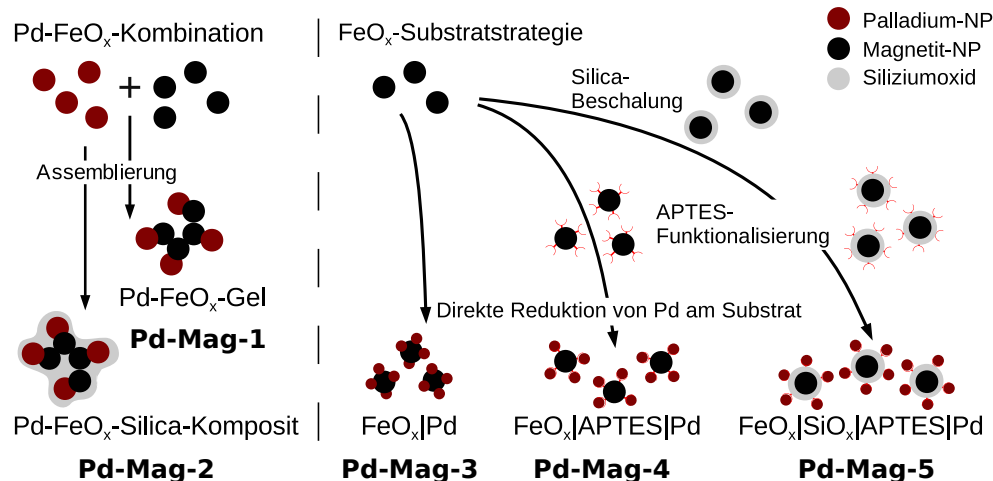


Abbildung 4.2.: Strategien zur Herstellung von Pd-Magnetit-Katalysatoren.

drei stabilisierenden Ethoxy-Gruppen bei einer Hydrolyse im alkalischen pH-Milieu abgespalten werden.

Ein weiteres Konzept ist der Einbau von Magnetit-NP in Silica-Sphären nach der STÖBER-Methode, wobei ein quartäres Silan – Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Silica-Vorstufe eingesetzt werden kann.^[139,143,152–154] Bei der alkalischen Hydrolyse kommt es zur Abspaltung aller vier Ethoxy-Gruppen. Durch die dreidimensionale Vernetzung in einer Mikroemulsion werden beim STÖBER-Prozess Silica-Sphären erhalten, an deren Oberfläche die chemische Reaktion vom Magnetit lokal entkoppelt ablaufen kann.

Ebenso können Magnetit-NP mit einer kompletten Schale aus Palladium versehen werden, wofür jedoch verhältnismäßig viel Pd eingesetzt werden muss.^[155,156] Die zusätzliche Einkapselung mit einer Polymerschicht oder Silica-Hülle ist eine weitere Möglichkeit, um die Pd-NP gegen Ablösen vom Träger und Vergiftung zu schützen.^[154,157] Genauso wurde bereits gezeigt, dass beide Partikelsorten gemeinsam in Silica-Sphären eingebunden werden können.^[149]

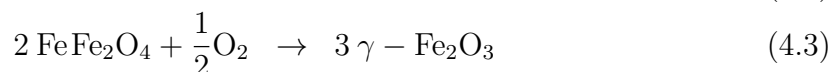
Im Fokus dieses Kapitels steht die Herstellung von Palladium-beladenen Nanokatalysatoren auf der Basis von Magnetit für die Anwendung in der Umweltkatalyse zur Dechlorinierung von Hexachlorbenzol. Die Ziele der Arbeit waren, aus vorliegenden Magnetit- sowie Pd-NP ein Komposit herzustellen und verschiedene Strategien zur chemischen Abscheidung von Palladium an magnetischen Trägermaterial zu verfolgen. Eine Übersicht zu den angewendeten Strategien ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt.

Zu Beginn wird im Abschnitt 4.1 kurz auf die Herstellung und Eigenschaften der erzeugten Magnetit-Nanopartikel eingegangen. Die Kombination beider Partikelsorten (s. Abschn. 4.2) zielt perspektivisch auf die Weiterverwendung mikrobiell hergestellter Pd-Nanomaterialien hin (vgl. Kap. 3). In Anlehnung an die Herstellung von Hydrogelen (vgl. Kap. 5) wurde die Co-Assemblierung auf eine Mischung von Pd- und Magnetit-NP angewendet (**Pd-Mag-1**) sowie die Integration beider Partikelsorten in Silica-Sphären unternommen (**Pd-Mag-2**).

Im Abschnitt 4.3 wird auf die Erzeugung von Pd-NP an der Oberfläche von Magnetit als Substrat eingegangen (**Pd-Mag-3**). Dazu wurden die Synthesestrategien zur Herstellung von Pd-NP und keimvermitteltem Wachstum an diesen (vgl. Kap. 2) unter Einbeziehung von Magnetit-NP angewendet. Mit einem Zwischenfazit (s. Abschn. 4.4) werden aus den Ergebnissen Schlüsse für die Abscheidung an modifiziertem Magnetit gezogen. Die Einführung eines Schutzes für das Magnetit ist Gegenstand des Abschnittes 4.5. Die Abscheidung von Pd wurde sowohl an Aminosilan-funktionalisierten Oberflächen (**Pd-Mag-4**) als auch an Silica-Sphären mit Magnetitkern (**Pd-Mag-5**) durchgeführt. Ein Bericht über die Eignung der Pd-Magnetit-Nanokatalysatoren für die Behandlung von persistenten Umweltschadstoffen und ein Resümee in den Abschnitten 4.6 bzw. 4.7 bilden den Abschluss dieses Kapitels.

4.1. Synthese von Magnetit-Nanopartikeln

Über die Herstellung von Citrat-stabilisierten Magnetit-Nanopartikeln sind in der Fachliteratur zahlreiche Berichte zu finden.^[138,147,151,158] Die Synthesen beruhen auf der alkalischen Hydrolyse der wässrigen Lösung zwei- und dreiwertiger Eisensalze (Gl. 4.2), im Verhältnis entsprechend der Stöchiometrie des Magnetit. In zahlreichen Varianten dieser Herstellungsvorschrift wurde Ammoniumhydroxid-Lösung oder Natronlauge für die Hydrolyse eingesetzt und sowohl zwei- und dreiwertige Eisenchloride als auch -nitrate verwendet.



Unter Ausschluss von Sauerstoff mit Schutzgas (N_2) veränderte sich die Färbung der Lösung von gelb-orange zu dunkelbraun bis schwarz, was auf die Bildung von Magnetit hinwies. Sonst lief die Oxidation zum Maghemit nach Reaktionsgleichung

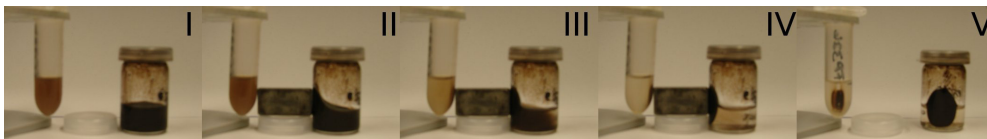


Abbildung 4.3.: Photoreihe des Tests auf magnetische Eigenschaften von Magnetit (jew. rechts im Bild) und Pd-Magnetit Partikeln (jew. links im Bild); vor (I), während (II bis IV) und nach (V) Anhalten eines Magneten (in der Mitte); Dauer des Experiments (I bis IV) etwa 5 Minuten.

4.3 ab, die zu einem gelbbraunlichen Produkt ohne magnetische Eigenschaften führte. Alle Synthesen wurden außerdem mit mechanischer Rührung durchgeführt, um der Aggregation durch Einfluss des Magnetrührstäbchen und -rührwerkes zu vorzubeugen. Die Abtrennung und Reinigung der Produkte von der Lösung geschah mit einem außen an die Gefäße gehaltenen Magneten.

Das Produkt, welches nach der Synthesevorschrift von THIEMIG (s. Anh. B.1, S. 123) erhalten wurde, war ein schwarzer Feststoff, der zur Aufarbeitung mit einem Magneten von der Suspension abgetrennt werden konnte (s. Abb. 4.3). Die wässrige Dispersion der Magnetit-Nanopartikel neigte nach wenigen Tagen zur Sedimentation, wobei sich der schwarze Bodensatz leicht wieder aufschütteln ließ. Mit REM wurden homogene Präparate beobachtet, die keine größeren Kristallite aufwiesen (Abb. 4.4 links o.). Die TEM-Präparate wiesen zusammengelagerte einheitliche NP mit einer unregelmäßigen Form und einem Durchmesser von etwa 10 nm (Abb. 4.4 links u.) auf.

Für die spätere Modifikation der Magnetitpartikel erwies es sich als notwendig feiner dispergierte Magnetit-NP darzustellen und deren Aggregation vorzubeugen. Die Vorschrift nach THIEMIG wurde abgewandelt, indem die Menge der Eisensalze herabgesetzt wurde. Dazu wurde das Reaktionsvolumens sowie die Konzentration an Citrat beibehalten und die Synthese weiterhin nach pH-Kontrolle durchgeführt. Bei der Untersuchung der Produkte, nach der angepassten Vorschrift von THIEMIG, wurden keine wesentlichen Unterschiede in Größe oder Gestalt zu dem der Originalvorschrift beobachtet (vgl. Abb. 4.4, mittig mit links). Die Auswertung der TEM-Abbildungen ergab eine mittlere Partikelgröße von $11,4 \pm 3,1$ nm. Mit dieser Methode wurden also qualitativ ähnliche NP erhalten, wobei die Masse an Magnetit nur noch etwa einem Zehntel-Gramm je Ansatz betrug.

Magnetit-NP ohne Stabilisator darzustellen, war für die Modifizierung der Oberfläche mit APTES (s. Anh. B.1, S. 125) von Vorteil, da diese offensichtlich durch adsorbierte Citrat-Stabilisatoren gestört wurde. Die Suspension ohne Stabilisator lag nur

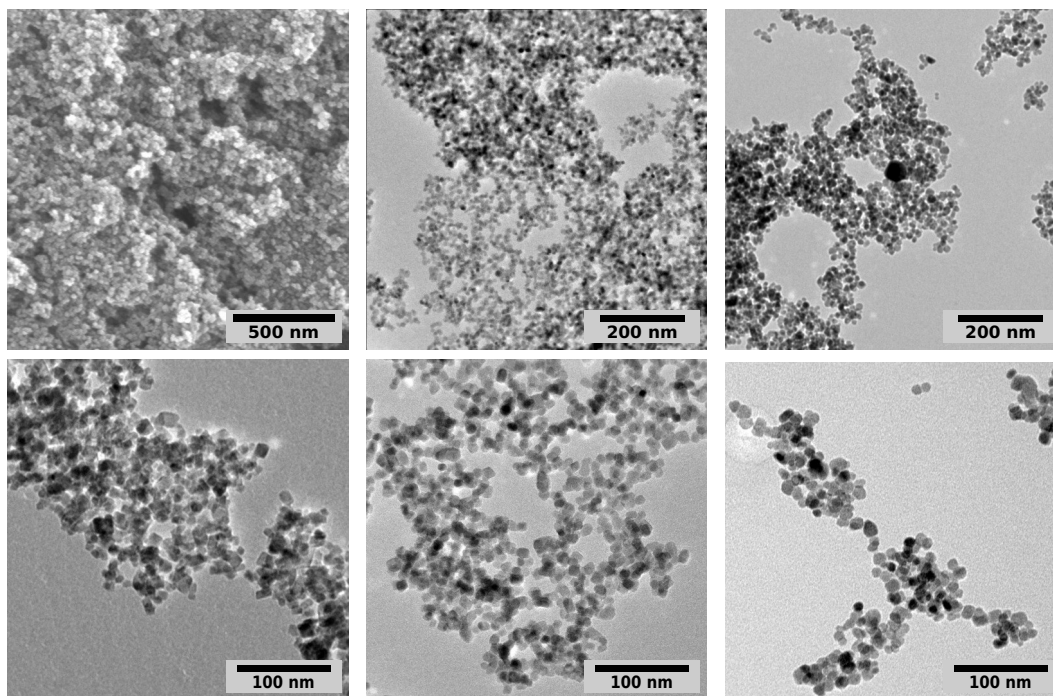


Abbildung 4.4.: Übersichts- und Detailaufnahmen (oben bzw. unten) mit REM und TEM von Citrat-stabilisierten Magnetit-NP nach der Vorschrift von THIEMIG^[158] (links), nach Anpassung durch Verringerung der Ansatzkonzentration (mittig) und ohne Citrat als Stabilisator (rechts).

durch die Oberflächenladungen der $-\text{Fe}-\text{O}^-$ -Gruppen bei hohem pH-Wert stabilisiert vor. Ebenso war die Struktur-dirigierende Funktion des Citrat nicht mehr vorhanden, weswegen Magnetit-NP ohne Stabilisator in einem teils aggregierten Zustand vorlagen (Abb. 4.4 rechts) und eine weniger wohldefinierte Gestalt aufwiesen. Die Größe der Partikel war mit $12,5 \pm 3,1$ nm unwesentlich größer als die Citrat-stabilisierter Magnetit-NP und sie wiesen sie eine verstärkte Tendenz und Sedimentation auf.

Getrocknetes Magnetit nach der Vorschrift von THIEMIG wurden mit Pulver-Röntgendiffraktometrie untersucht (s. Abb. 4.6 a). Die Auswertung der Diffraktogramme ergab kein eindeutiges Ergebnis über die vorliegenden Spezies des Eisenoxids: Die Verbindungen Magnetit (FeFe_2O_4) und Maghemit ($\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$) wurden als mögliche vorliegende Phasen identifiziert und sind röntgenographisch schwer voneinander zu unterscheiden. Magnetit kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur, während Maghemit eine tetragonal primitive Elementarzelle ausbildet. Die Signale mit der jeweils höchsten Intensität liegen bei einem BRAGG-Winkel von $35,4^\circ 2\theta$ ($[3\ 1\ 1]$) beziehungsweise $35,7^\circ 2\theta$ ($[1\ 1\ 9]$) sehr nah beieinander.

Zur Überprüfung wurde getrocknete Probensubstanz mit Vibrationsmagnetometrie¹ untersucht, da Magnetit ferrimagnetisch ist und Maghemit im Gegensatz dazu nicht auf magnetische Felder reagiert. Aus der Sättigungsmagnetisierung wurde die Suszeptibilität und daraus der mittlere Partikeldurchmesser nach den Gleichungen (B.2) bzw. (B.3) (s. Anh. B.2, S. 131) berechnet. Der mittlere Partikeldurchmesser betrug demnach 9,2 nm für die magnetisierbaren Nanokristallite und lag damit sehr nah an der Größe, ermittelt aus TEM-Abbildungen. Nicht auszuschließen war die Bildung von Maghemit an der Oberfläche der Magnetit-NP. Weitere Möglichkeiten, die vorliegenden Spezies des Eisenoxid direkt zu identifizieren wären die MÖSSBAUER- oder RAMAN-Spektroskopie sowie auch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie.^[145,159,160]

4.2. Kombination von Magnetit- und Pd-Nanopartikeln

Die Co-Assemblierung von Pd- und Magnetit-Nanopartikeln (Pd-Mag-1) wurde an die von reinen Edelmetallnanopartikeln angelehnt durchgeführt (s. Anh. B.1, S. 124). Zur Vorbereitung wurden die Suspensionen gereinigt, um den Gehalt an Stabilisatoren abzusenken und die kovalente Verbindung beider Partikelsorten zu ermöglichen. Citrat-stabilisierte Pd- und Magnetit-NP wurden dazu mehrmals per Filterzentrifugation bzw. magnetischer Abtrennung mit entionisiertem Wasser gewaschen und abschließend aufkonzentriert. Die Mischungen beider Suspensionen wurden unter Wärmeeinwirkung destabilisiert. Die Ansätze wiesen danach einen feinen schwarzen Niederschlag des Komposits und eine darüber stehende klare farblose Lösung auf.

Der Bodensatz wurde mit TEM untersucht (s. Abb. 4.5 links), wobei die Inhomogenität des Produktes bereits sichtbar wurde. Aus der Ähnlichkeit mit den Ausgangsmaterialien ließ sich schließen, dass hellere etwa zehn Nanometer große Partikel aus Magnetit und die dunkleren Partikel mit einer Größe von etwa 5 nm aus Pd bestanden. Diese lagen überwiegend nebeneinander in einem aggregierten Zustand vor.

Pd-Magnetit-Komposite (Pd-Mag-1) wurden mit REM/EDX-Analyse untersucht und ein Anteil von 2 At.-% Palladium (bzgl. der Summe an Pd u. Fe) ermittelt. Die Homogenität der Zusammensetzung wurde mit TEM/EDX im Nanometer-Maßstab näher untersucht (s. Anh. Tab. B.4, S. 125). Für verschiedene Stellen auf einem Präparat,

¹Die Untersuchungen wurden von Julia Linke an der TU Dresden, Professur für Magnetofluidynamik, Mess- und Automatisierungstechnik durchgeführt.

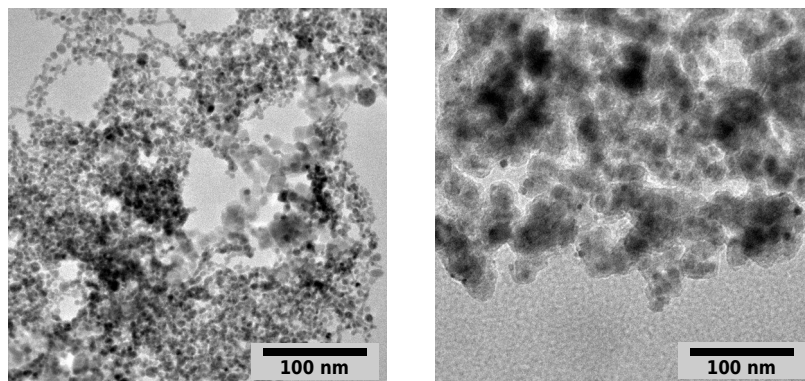


Abbildung 4.5.: TEM-Abbildungen zur Kombination von Magnetit- und Pd-NP, hergestellt per Co-Assemblierung - Pd-Mag-1 (links) und als Silica-Komposit - Pd-Mag-2 (rechts).

wie es in Abbildung 4.5 links abgebildet ist, wurden zwischen 25 At.-% und 75 At.-% an Eisen bzw. Palladium im umgekehrten Fall ermittelt. Die Verteilung beider Elemente und demzufolge auch beider Partikelsorten war inhomogen.

Die Kombination von Pd- und Eisenoxid-NP in Silica-Sphären (Pd-Mag-2) zielte darauf ab, ein festeres Gefüge der Partikel zu erreichen. Dazu wurden Mischungen der wässrigen Pd- und Magnetit-NP Suspensionen mit Isopropanol verdünnt und als Silicat-Präkursor Tetraethoxysilan hinzugefügt (s. Anh. B.1, S. 124). Für die alkalische Hydrolyse wurde Ammoniumhydroxid hinzugegeben. Bei der Untersuchung mit REM wurde ein homogen feinstrukturiertes Kompositmaterial beobachtet, neben dem auch wenige größere Silica-Sphären vorlagen. Mit TEM wurde lediglich feinstrukturiertes Material wiedergefunden (s. Abb. 4.5 rechts). In diesem konnten beide Partikelsorten aufgrund des unterschiedlichen Kontrastes der Materialien visuell unterschieden werden. Die Hülle aus Silica äußerte sich als ein Umriss um die Aggregate herum mit wesentlich geringerem Kontrast. Die Handhabung der erhaltenen Produkte erwies sich als schwierig, da diese zur Bildung eines kaum redispergierbaren Bodensatzes neigten und träge auf einen starken Magnet reagierten. Das Stoffmengenverhältnis der Elemente Pd, Fe und Si wurde mit 0,1 : 45,7 : 54,2 per REM/EDX-Analyse ermittelt und der Pd-Gehalt fiel damit deutlich geringer als beim Co-Assemblat aus.

Die Pulverdiffraktogramme der unterschiedlichen Pd-Magnetit-Komposite sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Deutlich erkennbar war in allen Diffraktogrammen die gute Übereinstimmung der Signale mit der Referenzwerten des Magnetit bzw. Maghemit sowie den Magnetit-NP (a). Das Präparat der Co-Assemblierung - Pd-Mag-1 (b) enthielt vermutlich einem deutlich höheren Anteil Maghemit, was die Reflexmuster mit gerin-

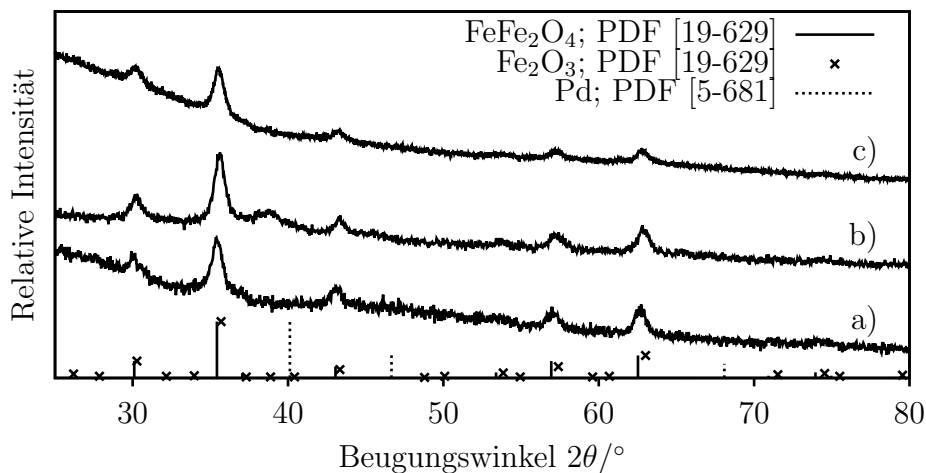


Abbildung 4.6.: Pulver-Röntgendiffraktogramme von Magnetit-NP (a) sowie der Pd-Magnetit-Komposite aus vorliegenden Nanopartikeln, hergestellt mit Co-Assemblierung - Pd-Mag-1 (b) und Kombination in einer Silica-Schale - Pd-Mag-2 (c) mit Angabe der Referenzen von Magnetit (|), Maghemit (x) und Palladium (:) im unteren Bereich.

ger Intensität bspw. im Winkelbereich von 37° bis $39^\circ 2\theta$ erklären könnte. Daneben zeigte das Diffraktogramm offenbar die Phase des elementaren Pd. Das Komposit in der Silica-Hülle - Pd-Mag-2 (c) enthielt dagegen zu geringen Pd-Anteil, um mit P-XRD ein deutliches Signal zu erhalten. Dagegen lag das gebildete Silikat offensichtlich in amorpher Form vor, was sich in einem Anstieg des Untergrundsignals im Bereich kleiner BRAGG-Winkel äußerte.

An den Pd-Magnetit-Co-Assemblaten (Pd-Mag-1) wurde ein Magnetoseparationstest unternommen. Nachdem der Bodensatz aufgeschüttelt worden war, konnte ein Teil des Materials an der Gefäßwand mit dem Magnet gesammelt werden (s. Abb. 4.8). Der überwiegende Teil des Feststoffes wurde mit dem Magnet abgetrennt und ein (nichtmagnetischer) Bodensatz mit einer klaren Lösung erhalten. Die Lösung erschien danach bräunlich (bis schwarzgräulich), was auf nicht an das Magnetit gebundenes (aggregiertes) Pd hinwies.

Die Pd- und Fe-Gehalte der Fraktionen des Magnetoseparationstest wurden mit ICP-OES-Analysen bestimmt und dafür magnetische und nichtmagnetische Feststoffanteile sowie die Lösungen untersucht (vgl. Anh. Tab. B.5, S. 125). Palladium war im Ausgangsmaterial und magnetischen Feststoff mit einen Gewichtsanteil von etwa 15 % (bzgl. Pd und Fe) enthalten. Die Lösungen und nichtmagnetische Feststoffe wiesen

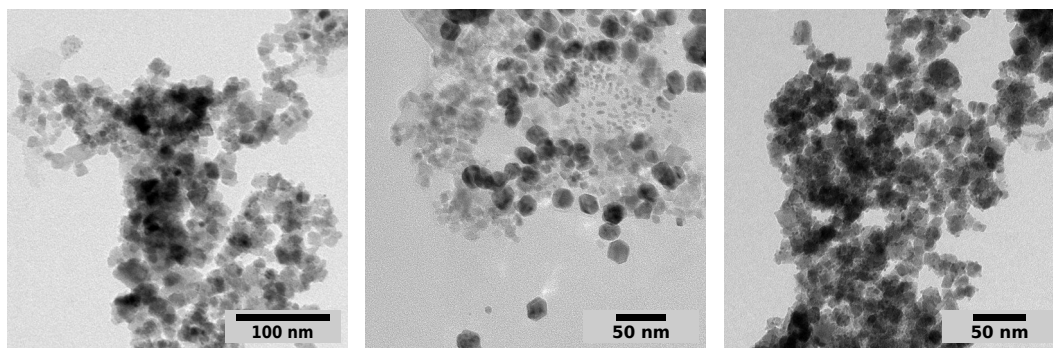


Abbildung 4.7.: TEM-Abbildungen der Pd-Magnetit Hybridmaterialien (Pd-Mag-3) erhalten durch direkte Reduktion mit Natriumbrohydrid (links) und nach keimvermitteltem Wachstum von Pd (mittig) sowie nach vorhergehender direkter Pd-Abscheidung (rechts).

erhöhte Eisengehalte von 90 % bis 95 % auf. Vermutlich lag nichtmagnetisches Eisenoxid vor, welches sich offenbar durch das wiederholte Dispergieren und die Kontraktion im Magnetfeld aus der Struktur der Magnetitaggregate herauslöste. Die Analyse der Fraktionen des Magnetoseparationstest zeigte, dass per Co-Assemblierung kein stabiles Komposit erhalten wurde.

4.3. Abscheidung von Pd an Magnetit

Angelehnt an die Synthese von Citrat-stabilisierten Pd-NP wurde die direkte Abscheidung von Palladium an Magnetit durch Reduktion mit Natriumborhydrid, ohne Zugabe von zusätzlichem Citrat als Stabilisator, durchgeführt (Pd-Mag-3) und auf die keimvermittelnde Oberfläche des Magnetit gesetzt (s. Anh. B.1, S. 126). Die Untersuchung der Produkte mit TEM zeigte Aggregate, die sich wenig vom Ausgangsmaterial unterschieden (s. Abb. 4.7 links). Auf der Oberfläche einiger Magnetit-NP wurden kleine, dunkler erscheinende Partikel vorgefunden, wobei es sich vermutlich um abgeschiedenes Pd handelte.

Mittels der Strategie des keimvermittelten Wachstums nach ZIEGLER *et al.* wurde ebenso versucht, nanostrukturiertes Pd an der Magnetit-Oberfläche abzuscheiden.^[80] Zu einer vorgelegten Magnetit-Suspension wurden Pd-Präkursor sowie die Wachstumslösung mit *Tri*-Natriumcitrat als Stabilisator und *L*-Ascorbinsäure als Reduktionsmittel hinzugeführt (s. Anh. B.1, S. 126). Die Präparate wurden nach Beendigung der Zugabe bei Zimmertemperatur sowie nach Erhitzen der Reaktionslösung

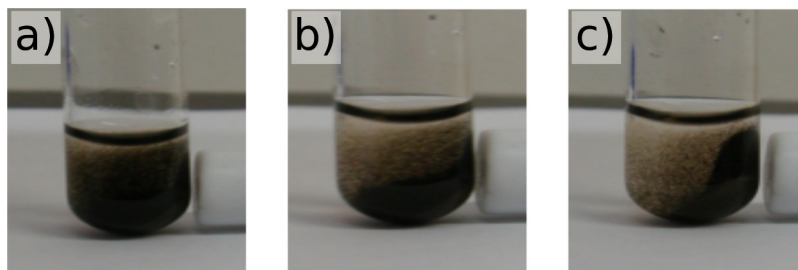


Abbildung 4.8.: Photoreihe zum Test der magnetischen Eigenschaften an einem Co-Assemblat - Pd-Mag-1; Dauer des Experiments etwa 5 Minuten von (a) nach (c).

mit TEM untersucht. Dabei wurde kein Aufwachsen des Pd nur durch Zugabe der Reagenzien beobachtet. Nach der Behandlung in der Siedehitze lagen Pd-NP nicht nur am Substrat, sondern auch separiert davon vor (Abb. 4.7 mittig). Die Bildung der Partikel fand vermutlich auch abseits des Magnetit in der Lösung statt. Nach einer Vorbehandlung des Magnetit gelang es, fein verteiltes nanopartikuläres Pd durch keimvermitteltes Wachstum an der Oberfläche des Magnetit zu erzeugen (Abb. 4.7 rechts). Dazu wurde vorher eine geringe Menge Pd mit Natriumborhydrid abgeschieden. Vermutlich war eine Prä-Palladisierung notwendig, damit die Reduktion mit *L*-Ascorbinsäure selektiv an den erzeugten Pd-Domänen auf dem Substrat ablief.

4.4. Zwischenfazit

Ein Ziel der Magnetit-NP-Synthese war es, wenig aggregierte Kolloide zu erhalten und ein Ansatz dazu war die Anpassung der Vorschrift von THIEMIG.^[158] Die Absenkung der Konzentration der Eisenpräkursoren führte zum Erhalt von niedriger konzentrierten Magnetit-Suspensionen. Die Tendenz zur Bildung von Aggregaten war bei diesen deutlich geringer ausgeprägt. Dies äußerte sich darin, dass die Kolloide eine längere Zeit benötigten, um sich am Boden abzusetzen. Außerdem wurden mit TEM mehr vereinzelte Partikel vorgefunden als Aggregate. Die Anpassung der Vorschrift hatte einen positiven Effekt auf Reproduzierbarkeit und Homogenität der Produkte weiterer Syntheseschritte.

Die Anwendung einfacher bekannter Strategien zielte darauf, vorliegende Pd- sowie Magnetit-NP miteinander zu kombinieren. Mit der Co-Assemblierung (Pd-Mag-1) wurde keine feste Verbindung zwischen den Materialien mit magnetischen und katalytischen Eigenschaften erhalten und die Pd-NP verblieben dispergiert, während

gleichzeitig Magnetit-NP abgetrennt wurden (s. Abb. 4.3). Beide Partikelsorten in einer Silica-Hülle (Pd-Mag-2) zu fixieren, war ebenso wenig erfolgreich, da die Bildung der Silica-Sphären nicht stattfand. Generell war die Homogenität der zwei Komposit-Materialien bzgl. ihrer Struktur sowie Zusammensetzung nicht zufriedenstellend. Die Dispersionen waren zudem nicht stabil, was vermutlich an der Bildung von großen Aggregaten lag, die nicht mehr aufgebrochen werden konnten und in kurzer Zeit sedimentierten.

Die Adaption der in Kapitel 2 vorgestellten Strategien zur Synthese von Pd-NP erwiesen sich von daher als wichtige Vorstudien für die direkte sowie keimvermittelte Abscheidung von Palladium an der Oberfläche des Magnetit (Pd-Mag-3). Anhand der Resultate konnte folgendes Verständnis für die Abscheidung von Palladium an Citrat-stabilisiertem Magnetit entwickelt werden: Bei Verwendung eines starken Reduktionsmittels wurde über das gesamte Substrat Pd abgeschieden, während mit einem schwächeren auch Partikel in der Lösung entstanden. Demzufolge schien das Magnetit die Abscheidung von Pd an sich selbst nur schwach zu fördern und ohne Modifikation der Oberfläche ein ungeeignetes Substrat für das keimvermittelte Wachstum zu sein.

4.5. Oberflächen-modifizierte Pd-Magnetit-Komposite

Die Ziele der Modifikation der Oberfläche des Magnetit waren, einmal einen Schutz des Magnetit gegen Korrosion und andermal eine spezifische Ankergruppe für das Pd einzuführen. Damit sollte einerseits eine Steigerung der Stabilität des Katalysators, durch eine feste Verankerung auf dem Substrat, erreicht werden und andererseits eine möglichst nanostrukturierte Schicht des katalytisch aktiven Edelmetalls erhalten werden.²

Zur Einführung von Ankergruppen für die katalytisch-aktiven Zentren an der Oberfläche des Magnetit wurde diese mit Aminopropyltriethoxysilan (APTES) modifiziert (s. Anh. B.1, S. 125) und damit gezielt Ankergruppen an das Magnetit angebracht. Das Infrarot-Spektrum des Magnetit mit Citrat als Stabilisator (Abb. 4.9 a) zeigte die typischen Schwingungen bei Wellenzahlen im Bereich bei 1300 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} .^[139] Nach APTES-Modifikation der Oberfläche der Magnetit-NP, die ohne

²Natalia Surgutsckaja – Promotionsstudierende an der Polytechnischen Universität Tomsk (TPU) – war an der Entstehung der Ergebnisse dieses Abschnittes gleichberechtigt beteiligt. Die Darstellung und Interpretation hier oblag dem Autor.

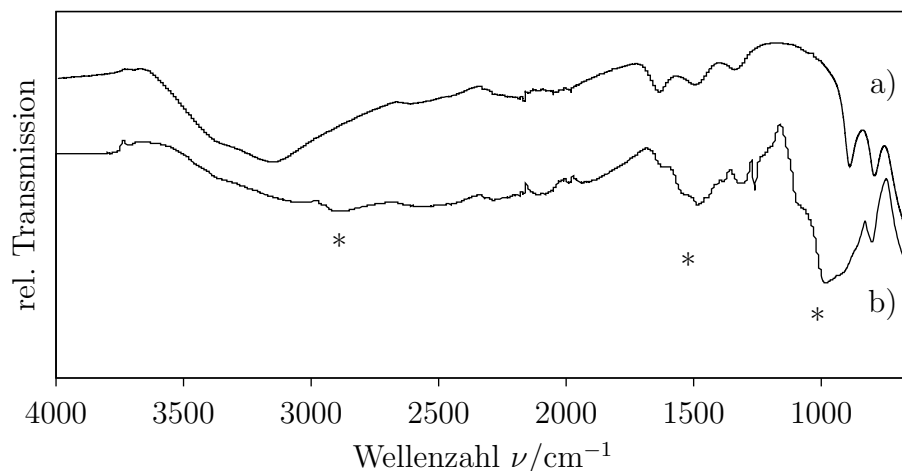


Abbildung 4.9.: IR-Spektren des Magnetit (a) und nach APTES-Modifikation (b) mit Kennzeichnung von Signalen (*) des APTES bei den Wellenzahlen ν : 2859 cm^{-1} ($\nu\text{-CH}_2\text{-}$), 1490 cm^{-1} ($\delta\text{-CH}_2\text{-}$) und 983 cm^{-1} (Si-O-Si).

Stabilisator hergestellt worden waren, wies das Spektrum (Abb. 4.9 b) die Signale der (Si-O-Si)- und δ - sowie $\nu\text{-CH}_2\text{-}$ -Schwingungen bei den Wellenzahlen 983 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} beziehungsweise 2859 cm^{-1} auf.

Die Funktionalisierung erfolgte durch direkte Pd-Reduktion mit Natriumborhydrid an der Aminosilan-modifizierten Magnetit-Oberfläche in einem Schritt (s. Anh. B.1, S. 126). Bei der Untersuchung der Präparate - Pd-Mag-4-1 mit TEM wurden Magnetit-Aggregate vorgefunden, an deren Oberfläche sich wenige Nanometer große Partikel befanden, die deutlich dunkler erschienen (s. Abb. 4.10). Im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial wiesen die Magnetit-NP kaum eine Veränderung auf. Sie besaßen weiterhin eine unregelmäßige Gestalt und lagen mit einer Größe im Bereich von circa 5 nm bis 40 nm in einem aggregiertem Zustand vor.

Bei den kleineren Partikeln auf der Magnetitoberfläche handelte es sich vermutlich um daran abgeschiedenes Palladium. Der Gehalt an Palladium ließ sich dabei durch das Verhältnis von Pd-Präkursor und Magnetit einstellen. Bei höherer Pd-Konzentration kam es jedoch zur Bildung von Pd-Aggregaten an der Oberfläche des Eisenoxids, wie es im unteren Teil des TEM-Bildes in Abbildung 4.10 mittig zu sehen ist.

Außerdem war es möglich den Pd-Gehalt an einem APTES-Magnetit-Substrat zu erhöhen, an dem vorher eine geringe Menge durch direkte Reduktion mit Natriumborhydrid abgeschieden wurde. Nach einer weiteren Pd-Abscheidung mittels keimvermittel-

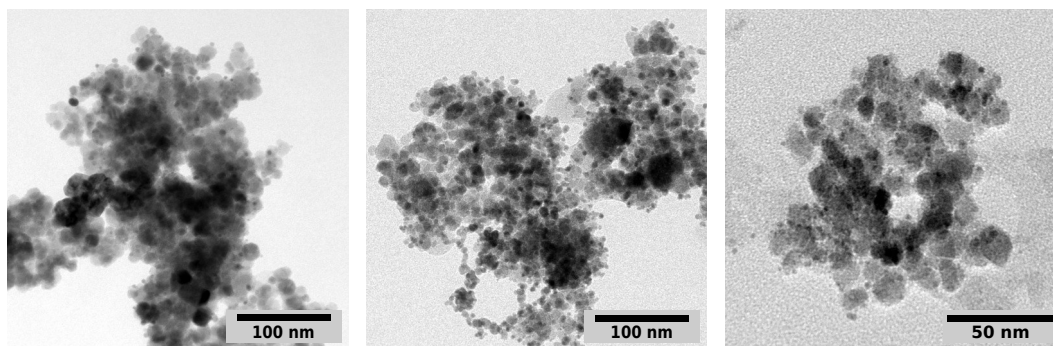


Abbildung 4.10.: TEM-Abbildungen von APTES-modifiziertem Magnetit mit Pd-Abscheidung durch direkte Reduktion - Pd-Mag-4-1 bei niedrigem (links) und höherem Pd-Gehalt (mittig) sowie nach Prä-Palladisierung mit anschließendem keimvermitteltem Wachstum - Pd-Mag-4-2 (rechts).

tem Wachstum wurden fein verteilte NP erhalten, die deutlich weniger Aggregate des Edelmetalls aufwiesen (Pd-Mag-4-2; s. Abb. 4.10 rechts). Diese zweistufige Strategie schien daher von Vorteil zu sein, um höhere Pd-Gehalte zu erzielen und Aggregation der Pd-NP zu vermeiden.

Die Formation von Silica-Sphären mit frisch synthetisierten Citrat-stabilisierten Magnetit-NP und solchen ohne Stabilisator im Kern war wenig erfolgreich. Eine nachträgliche Stabilisierung der Magnetit-NP, welches dazu in einer Natriumcitrat-Lösung dispergiert und erhitzt wurde, führte zum gewünschten Resultat (s. Anh. B.1, S. 127). Diese Magnetit-NP wurden erfolgreich durch die alkalische Hydrolyse von TEOS in einer Mikroemulsion aus Wasser und Ethanol mit Silikat ummantelt, was die Untersuchung mit TEM ergab (s. Abb. 4.11 links). Der mittlere Durchmesser der Silica-Schalen lag bei 94 ± 17 nm und im Innern befanden sich etwa fünf bis zwanzig Magnetit-NP oder auch Aggregate aus ebenso vielen Partikeln.

Die weitere Modifikation und Funktionalisierung erfolgte nach den oben beschriebenen Vorgehensweisen (vgl. Anh. B.1, S. 127), um die Pd-Magnetit-Hybridmaterialien Pd-Mag-5 zu erhalten. Die Oberfläche der Silica-Sphären wurde entsprechend mit APTES modifiziert und abschließend durch direkte Reduktion von Pd mit Natriumborhydrid funktionalisiert. Auf der Außenseite der Silica-Sphären gelang die Abscheidung von Pd-Domänen, wie Abbildung 4.11 - rechts verdeutlicht. Diese wiesen einen höheren Kontrast auf und erschienen als dunklere gleichmäßig verteilte Objekte auf der Oberfläche der Silica-Sphären. Die mittlere Größe der Pd-Domänen betrug $2,5 \pm 0,7$ nm. Die Größe und Form der Silica-Sphären blieben auch nach weiterer Modifikation mit APTES und der Reduktion von Pd an der Oberfläche erhalten.

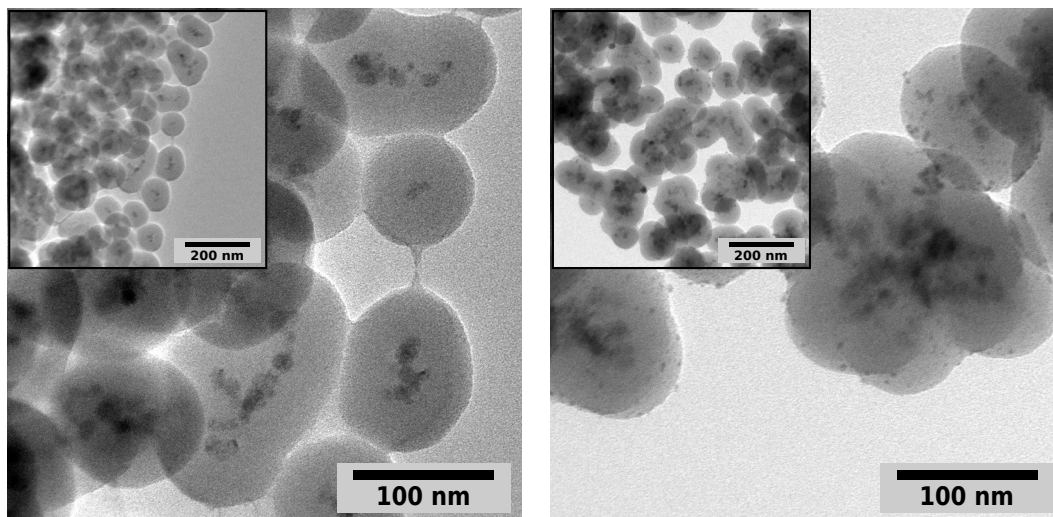


Abbildung 4.11.: TEM Übersichts- und Detailaufnahmen von Silica-Sphären mit Magnetit-NP im Kern - Pd-Mag-5 (links) sowie mit APTES-Modifikation und Pd-Abscheidung (rechts).

Die Effizienz der Funktionalisierung der Silica-Sphären mit Palladium wurde während der wässrigen Aufarbeitung der Reaktionslösung mit ICP-OES-Analyse untersucht. In der Reaktionslösung wurden $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ und in der Lösung des ersten Waschschruttes nur noch $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ Pd wieder gefunden, nachdem das Feststoff-Produkt abgetrennt worden war. Der größte Anteil an „freiem“ Pd wurde folglich mit dem ersten Waschschrut entfernt, und ließ auf das Vorliegen von nichtreduzierten Pd-Ionen und Pd-NP in der Lösung schließen. Nach der Verdünnung auf das ursprüngliche Volumen, hatte die Suspension einen Gehalt von $1,95 \text{ mg L}^{-1}$ Palladium. Folglich wurden etwa zwei Drittel der Menge an eingesetztem Edelmetall an den Silica-Sphären fixiert. Die relativen Anteile an Pd und Fe betrugen 10 % bis 14 % bzw. weniger als 10 % am Gesamtgewicht. Dementsprechend bestand das Komposit hauptsächlich aus Siliziumoxid, dem Trägermaterial.

4.6. Dechlorierung von Hexachlorbenzol

Die zuletzt vorgestellten modifizierten Pd-Magnetit-Nanokatalysatoren wurden für die Untersuchung der katalytischen Aktivität vorgeschlagen. Dafür wurde analog zur Untersuchung von Pd-Nanostrukturen die Dechlorierung von Hexachlorbenzol getestet (vgl. Abschn. 3.4). Die Versuchsdurchführung und Auswertung wurden von Leonard Böhm an der JLU Gießen nach der Beschreibung im Anhang B.2 (S.130) durchgeführt.

Tabelle 4.1.: Aktivität von Pd-Magnetit-Nanokatalysatoren bei der Dechlorierung des Hexachlorbenzol sowie Gehalte von Pd und Fe bzgl. des Gesamtgewichts.

Probe/ Herstellung	Aktivität [L g _{Pd} ⁻¹ min ⁻¹]	Pd-Gehalt Gew.-%	Fe-Gehalt Gew.-%
Pd-Mag-4-1 (APTES, direkte Red.)	96 ± 54	3,6 ± 0,0	68 ± 0,6
Pd-Mag-4-2 (APTES, keimv. W.)	62 ± 42	3,5 ± 0,3	68 ± 5,1
Pd-Mag-5 (Silica-Spären)	113 ± 44	19 ± 16	1,5 ± 0,1
Pd-NP	108 ± 17	-	-

Die Ergebnisse der katalytischen Aktivität verschiedener Pd-Magnetit-Nanokomposite für die Dechlorierung von Hexachlorbenzol sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Des Weiteren sind im rechten Teil die Gehalte an Palladium und Eisen aufgeführt, welche vor der Aktivitätsmessung mit ICP-OES-Analyse erhalten wurden. Innerhalb der Auswahl an Einzelpräparaten, an denen die Aktivitätsbestimmung letztlich durchgeführt wurde, wiesen alle einen Umsatz von Hexachlorbenzol auf. Die höchste Aktivität zeigte ein Präparat mit Pd an Silica-Sphären mit Magnetit-Kern - Pd-Mag-5 mit $113 \pm 44 \text{ L g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Diese war ähnlich hoch wie von Citrat-stabilisierten Pd-NP. Alle anderen Pd-Magnetit-Katalysatoren wiesen eine geringere Aktivität auf.

Anhand der Gehaltsanalyse wurden geringe Differenzen zwischen den Ergebnissen, die nach der Synthese sowie vor der Katalyse erhoben wurden, festgestellt (vgl. Tab. 4.1 mit Tab. B.6, S. 127). Dies betraf vor allem die Beladung mit Palladium. Inwiefern chemische Veränderungen über eine längere Zeitspanne zwischen Präparation und Katalyse stattgefunden haben, wurde nicht näher untersucht. Dass die Nanokatalysatoren ihre Struktur und Funktionalität behielten, war somit nicht abgesichert. Aus den Ergebnissen ließen sich keine allgemeingültigen Schlussfolgerungen ziehen, in welcher Weise verschiedene Effekte die Aktivität beeinflussten. Die Aktivität konnte bspw. durch Stabilisatoren an der Oberfläche der Katalysatoren herabgesetzt worden sein. Dieser Effekt könnte bei Proben der Pd-Abscheidung durch keimvermitteltes Wachstum mit der Reduktion durch *L*-Ascorbinsäure (Pd-Mag-3b) aufgetreten sein. Sowohl die nanopartikulären (Pd-NP-2 und 3 vgl. Tab. 3.5) als auch Magnetit-geträgertes Pd (Pd-Mag-3b) wiesen eine deutlich geringere Aktivität auf, als Citrat-stabilisierte Pd-NP (Pd-NP-1) oder Hybridkatalysatoren nach direkter Pd-Reduktion mit Natriumborhydrid (Pd-Mag-3a).



Abbildung 4.12.: Demonstration der magnetischen Eigenschaften an getrockneten Präparaten von Silica-Sphären mit Magnetit-Kern ohne und mit Pd-Beladung, links bzw. rechts vom Magneten in der Mitte.

4.7. Resümee

Der Herstellung von Pd-Magnetit-Nanokatalysatoren wurden bekannte Vorschriften zur Darstellung von Magnetit-Kolloiden zugrunde gelegt und an die spezifischen Anforderungen angepasst. Citrat-stabilisierte Magnetit-NP mit einer geringeren Tendenz zur Aggregatbildung wurden dargestellt, indem die Konzentrationen bei der Synthese verringert wurden. Des Weiteren wurden Magnetit-NP ohne Stabilisator für die Modifikation mit APTES benötigt, da das Citrat vermutlich die Hydrolysereaktion des Silans an der Partikeloberfläche hinderte.

Mit dem Ziel, mikrobiell hergestelltes Pd an Magnetit zu koppeln, wurden verschiedene Strategien verfolgt und mit Citrat-stabilisierten Pd-NP getestet. Die gewählten Ansätze um Pd- und Magnetit-NP zu einem Komposit zu vereinigen, führten zu keinen zufriedenstellenden Resultaten. Die Dispersionsstabilität und Homogenität der untersuchten Proben war gering und andererseits war die Kopplung des Pd an Magnetit nicht stark genug, wie Tests der Magnetoseparation zeigten. In Anlehnung an die im Kapitel 2 beschriebenen Synthesen wurden deswegen unterschiedliche Verfahren zur Erzeugung von nanopartikulärem Pd an der Oberfläche des Magnetit untersucht. Die direkte Reduktion mit Natriumborhydrid war erfolgreich, jedoch trat bei höherer Konzentration die Bildung von Pd-Aggregaten auf. Bei der Reduktion mit *L*-Ascorbinsäure entstanden Pd-Partikel abseits des Substrates in der Lösung.

Daraufhin wurde mit der Modifikation der Oberfläche gezielt Ankergruppen für Pd-Domänen eingeführt. Nach Einführung des Aminosilans APTES gelang die Abscheidung weniger Nanometer großer Pd-Domänen unter Verwendung von schwachen sowie starken Reduktionsmitteln.

Zum Schutz des Magnetit gegen Auflösung durch Korrosion bei niedrigem pH-Wert wurde dessen Integration in Silica-Sphären durchgeführt. Wenig aggregierte Magnetit-NP wurden als Kernmaterial in Silica-Sphären mit etwa hundert Nanometer Durchmesser eingebracht. Trotz des geringen Anteils des Magnetit am Gesamtgewicht reagierten die Silica-Sphären auf einen Magneten (s. Abb. 4.12) und ließen sich mit diesem auch aus Flüssigkeiten separieren. Die oxidische Oberfläche der Silica-Sphären wurde ebenfalls mit APTES modifiziert und daran gezielt Pd durch Reduktion mit Natriumborhydrid erzeugt.

Die katalytische Aktivität der oberflächenmodifizierten Pd-Magnetit-Materialien wurde für die Dechlorierung von Hexachlorbenzol untersucht. Katalysatoren mit Pd an Silica-Sphären erreichten eine ähnlich hohe Abbaurate wie ungeträgerte Pd-NP.

Die dargestellten Resultate bilden eine gute Grundlage, diese Aspekte an Pd-Magnetit-Nanokatalysatoren zukünftig näher zu untersuchen. Als Erweiterung der vorgestellten Resultate ist die Umhüllung mit einer weiteren Schicht aus Silikat oder Polymer um die Pd-NP auf den Silica-Sphären vorstellbar. Einerseits wäre dies eine sichere Verkapselung, um der Freisetzung von Schwermetallen vorzubeugen und andererseits könnte so ein effektiver Schutz des Edelmetalls gegen Vergiftung durch Schwefelverbindungen etabliert werden. Im Hinblick auf die Verwendung von mikrobiell hergestellten Pd-Nanostrukturen sollte die Möglichkeit der Kopplung weiter untersucht werden und ebenso denkbar ist eine direkte Integration der Pd-NP in die Silica-Sphären. Studien in der Fachliteratur bestätigen, dass die Aktivität des verkapselten Katalysators niedriger sein wird, jedoch dessen Stabilität und Resistenz gegen Vergiftung gesteigert werden kann.^[157]

5. Selbstassemblierung von Edelmetallnanopartikeln

Unter Selbstassemblierung von Nanopartikeln wird deren Anordnung in ihrer Suspension zu bspw. kettenförmigen Agglomeraten oder Aggregaten, zweidimensionalen Schichten, Superkristallen oder auch porösen netzwerkartigen Strukturen verstanden.^[19–21] Dagegen werden bei der assistierten oder dirigierte Assemblierung zum Beispiel Trägerstrukturen, Template bzw. externe elektrische oder magnetische Felder eingesetzt.^[19,161]

Netzwerkartige Nanostrukturen auf der Basis von Edelmetallen sind attraktiv für Anwendungen im Bereich der Elektrokatalyse aufgrund der kontinuierlichen kovalent-verbundenen metallischen Phase.^[12] Diese erfüllt mehrere Funktionen als Gerüststruktur und ist elektrisch leitfähig. Darüber hinaus besitzen sie eine große Oberfläche an der die (elektro-)chemische Reaktion stattfinden kann. Solche porösen nanostrukturierten Materialien lassen sich direkt aus Lösungen der Präkursorosalze oder aus vorher synthetisierten Edelmetall-NP durch Selbstassemblierung erhalten.^[22,28,136,137]

Der Selbstassemblierung liegt oft eine Destabilisierung wässriger NP-Suspension zugrunde, die mit der DLVO-Theorie (s. Abschn. 1.2) beschrieben werden kann.^[38,161] Die Abschätzung der interpartikulären Wechselwirkungen beruht auf der Betrachtung von VAN DER WAALSSchen Anziehungskräften und den elektrostatischen Abstoßungskräften. Der repulsive Anteil, welcher auf der Ladung der Partikeloberfläche bzw. der Stabilisatoren beruht, lässt sich mit einfachen experimentellen Mitteln abschwächen und durch Veränderung von physikochemischen Einflussgrößen wie Temperatur, pH-Wert oder Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels erreichen. Es liegen einige Untersuchungen zur Selbstassemblierung von sphärischen Citrat-stabilisierten Au-NP zu kettenartigen Agglomeraten von WANG *et al.* und anderen vor.^[162–165] Durch Ligandenaustausch, Salzzusatz oder Lösungsmittelzugabe wurden das resultierende Oberflächenpotential sowie die Reichweite der elektrochemischen Doppelschicht verringert und damit die repulsiven Wechselwirkungen abgeschwächt. Zur Selbstassemblierung

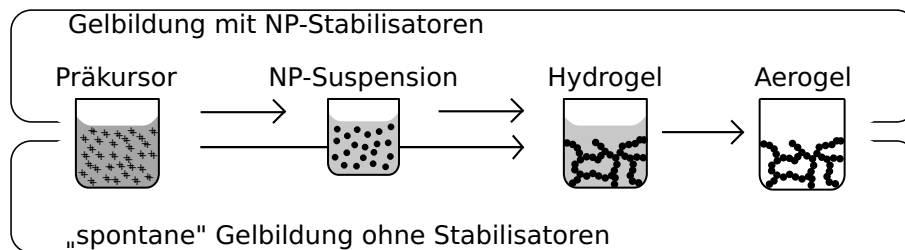


Abbildung 5.1.: Schema zur Herstellung von Aerogelen nach dem zwei- und einstufigen Verfahren mit bzw. ohne stabile NP-Suspension als Zwischenschritt.

von Gold-Nanostäbchen zu Ketten wurden in der Arbeitsgruppe von KUMACHEVA *et al.* gezielt langkettige Stabilisatoren eingesetzt und eine Ende-zu-Ende Verknüpfung aufgrund von deren attraktiven Wechselwirkungen erreicht.^[19,166]

Studien zur Entstehung größerer Agglomerate und Aggregate von Gold-, Silica- sowie Polystyrol-Kolloiden wurden bereits in den 1980-er Jahren publiziert und darin ähnliche experimentelle Strategien wie von WANG *et al.* zur Destabilisierung angewandt.^[46,49,50,167] Darüber hinaus wurden simulierte Strukturmodelle bspw. für eine Diffusions-limitierte Aggregation nach WITTEN und SANDER zur mechanistischen Interpretation hinzugezogen sowie die fraktale Dimension d_f als eine wichtige Größe herausgestellt, um auf den Weg der Entstehung eines Partikelclusters rückzuschließen.^[45,168] In diesem Zuge wurden die Grundlagen zur Streuung von Licht und Röntgen- und Neutronenstrahlung an Fraktalen gelegt, denen zufolge die Signalintensität in einer doppeltlogarithmischen Auftragung gegen den Streuvektor einen linearen Verlauf annimmt, dessen Anstieg der fraktalen Dimension nach Gl. (1.19) entspricht.^[44,169]

Die vollständige Aggregation einer NP-Suspension führt zu einem kolloidalen Netzwerk, das auch als Hydrogel oder nach überkritischer Trocknung als Aerogel bezeichnet wird (s. Abb. 5.1).^[35] Oxidische Aerogele werden oft nach einem Sol-Gel-Prozess hergestellt, wobei direkt aus einer Präkursorlösung ein Gel erhalten wird. Strukturelle Untersuchungen ergaben, dass diese mitunter Eigenschaften von Massefraktalen aufwiesen.^[25,26] Für die Herstellung von Halbleiter- und Metallaerogelen wurde ein zweistufiges Verfahren etabliert, bei dem die Gelbildung aus einem zwischenzeitlich stabilen Sol erfolgt.^[27,28] BROCK und ARACHCHIGE *et al.* entfernten dazu die Stabilisatoren durch chemische Oxidation mit dem hochgradig toxischen Reagenz Tetranitromethan von der Oberfläche der Halbleiter-NP und erreichten so eine Destabilisierung des Sols.^[20,27,170,171] Anhand der fraktalen Dimension wurden strukturelle

Veränderungen belegt und auf einem Diffusions- bzw. Reaktionslimitierten Bildungsmechanismus rückgeschlossen, je nachdem ob mehr oder weniger Oxidationsmittel zum Einsatz kam.^[172]

Zur Herstellung von Edelmetallaerogelen sind sowohl Verfahren mit einem stabilen nanopartikulären Sol als Zwischenstufe als auch nach einem „spontanen“ einstufigen Sol-Gel-Prozess bekannt, wie es in Abbildung 5.1 dargestellt ist.^[28,136] In der Arbeitsgruppe EYCHMÜLLER *et al.* wurden unterschiedliche Strategien zur Destabilisierung der NP-Suspensionen angewendet. Beispielsweise wurden von BIGALL *et al.* Ag- und Au-NP-Suspensionen mit Wasserstoffperoxid und Pt-Kolloide durch Zugabe von Ethanol geliert.^[28] WEN und HERRMANN *et al.* induzierten die Gelbildung durch Zugabe verschiedener Metallionen.^[173,174] Die Destabilisierung durch eine Wärmebehandlung von NP-Suspensionen wurde ebenfalls von HERRMANN *et al.* für alle Edelmetalle angewendet.^[137,174] Darüber hinaus wurden auch Aerogele aus mehreren Edelmetallen durch einfache Mischung der NP-Suspension und Zugabe von Wasserstoffperoxid sowie Ionen- oder thermisch induzierte Destabilisierung hergestellt.^[28,137,174]

Die Struktur verschiedener Edelmetall-Aerogele aus der Arbeitsgruppe wurden mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) untersucht und die fraktale Dimension d_f ermittelt.¹ Ein PtPd-Aerogel ($d_f = 2,63 \pm 0,51$), aggregiert aus der Mischung der NP-Suspensionen, wies Streueigenschaften eines Massefraktals auf. Ähnlich verhielt sich mit einem Cyclodextrin-modifiziertes Au-Aerogel ($d_f = 1,94 \pm 0,50$), das nach einem einstufigen Sol-Gel-Prozess hergestellt wurde.

Eine Pd-NP-Suspension sowie ein daraus gewonnenes Pd-Hydrogel, hergestellt durch thermisch induzierte Assemblierung der NP, wurden mit statischer Lichtstreuung² untersucht. Die doppeltlogarithmische Auftragung in Abbildung 5.2 zeigt einen linearen Verlauf der Streulichtintensität, welcher für die Streuung an fraktalartigen Strukturen charakteristisch ist. Die lineare Anpassung ergab einen Geradenanstieg, der einer fraktalen Dimension von $d_f = 1,88$ entspricht. Demzufolge wiesen NP-basierte Pd-Hydrogele Eigenschaften eines Massefraktals auf, dessen Bildung vermutlich nach einem Diffusions-limitierten Mechanismus erfolgte, da die fraktale Dimension kleiner als 1,9 war (vgl. Abschn. 1.3, S. 12 ff.).

In diesem Kapitel wird die Bildung von Hydrogelen aus Pd-NP-Suspensionen behandelt. Nach einer detaillierten Schilderung des Herstellungsverfahrens in Abschnitt 5.1

¹Koordiniert von Anne-Kristin Herrmann - gemessen in Kooperation N. Leventis (Department of Chemistry, Missouri University of Science and Technology) - Ergebnisse bislang unveröffentlicht. Probenherstellung nach Ref. [137] und [136] – von den Autorinnen.

²Die Messungen wurden von Christian Kessler, Makromolekulare Chemie, TU Dresden durchgeführt.

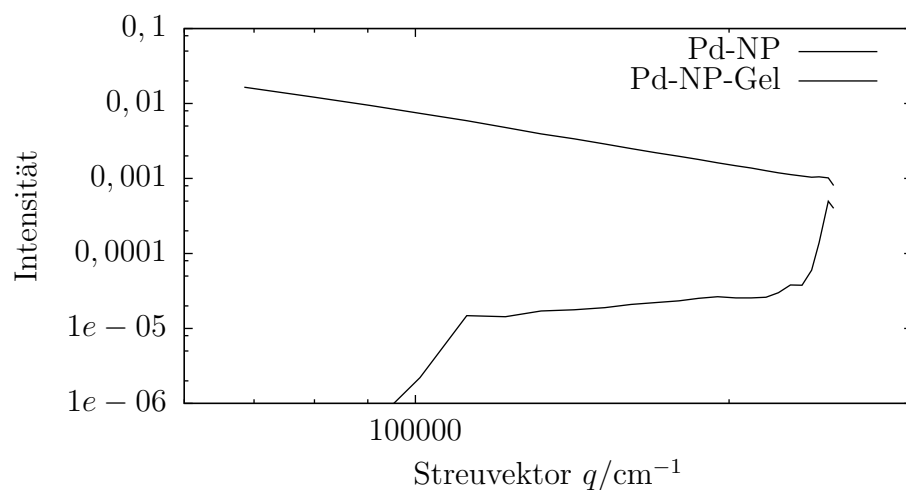


Abbildung 5.2.: Doppeltlogarithmische Auftragung der Intensität gemessen mit Statischer Lichtstreuung an einem Pd-Hydrogel (a) und einer Pd-NP-Suspension (b).

wird auf die Effekte der Variation einzelner Prozessschritte sowie -parameter in Abschnitt 5.1.1 bzw. 5.1.2 auf die Selbstassemblierung und die Struktur der Hydrogele eingegangen. Dazu wurden Zwischen- und Endprodukte vorwiegend mit TEM charakterisiert und die fraktale Dimension der Aggregate mit der Rasterzählmethode (vgl. Abschn. 1.5) bestimmt. Des Weiteren wird die Herstellung von Aerogelmonolithen mit einer definierten Gestalt in Abschnitt 5.2 vorgestellt und über Besonderheiten bei der Gelbildung von mikrobiell hergestelltem Pd (mPd) in Abschnitt 5.3 berichtet. Schließlich werden im Abschnitt 5.4 Pd-NP- und mPd-Aerogele anhand struktureller und elektrochemischer Eigenschaften sowie ihrer Eignung als Elektroden für die elektrochemische Oxidation von Methanol verglichen.

5.1. Verfahren zur Herstellung von Pd-Hydrogelen

Die zweistufige Strategie zur Herstellung von Edelmetallhydrogelen sieht die Erzeugung einer langzeitstabilen Suspension vor, welche im zweiten Schritt gezielt destabilisiert wird (vgl. Abb. 5.1). Nach den Vorschriften von BIGALL und HERRMANN *et al.* können Citrat-stabilisierte NP oder auch Mischungen dieser aus verschiedenen Edelmetallen für die Gelbildung eingesetzt werden.^[28,137] Für die systematischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden Citrat-stabilisierte Pd-NP verwendet, die mit Reduktion durch Natriumborhydrid hergestellt wurden (s. Abschn. 2.1.1).

Die Vorgehensweise bei der Gelherstellung im zweiten Schritt des Verfahrens lässt sich wiederum in zwei Abschnitte der Anreicherung sowie Reinigung der NP-Suspension und ihrer anschließenden Destabilisierung untergliedern. Nach der Vorschrift erfolgt zunächst die Anreicherung der spritzengefilterten Suspension mit Zentrifugalkonzentratoren bis zum Erreichen der gewünschten Konzentration. Diese wird praktischerweise am Volumen abgeschätzt, welches den fünfzigsten Teil der Ausgangsmenge bei einem Anreicherungsfaktor von 50 beträgt. Das erhaltene Konzentrat wird anschließend mehrmals – insgesamt mit etwa dem achtfachen Volumen an entionisiertem Wasser gespült. Das gewaschene Konzentrat wird in dicht abschließende Gefäße gegeben und bei einer festgelegten Temperatur einer Wärmebehandlung ausgesetzt bis sich ein Bodenkörper gebildet hat und die überstehende Lösung klar ist.

Das erhaltene Hydrogel kann mit überkritischer Trocknung in ein Aerogel überführt werden. Zunächst wird dazu ein Lösungsmittelaustausch gegen Aceton durchgeführt. Die Gelproben in Aceton werden anschließend in einen temperierbaren Autoklaven eingebracht und dieser mit flüssigem CO₂ gefüllt sowie mehrmals damit gespült. Durch Anhebung der Temperatur wird das Kohlendioxid in den überkritischen Zustand und mit Absenkung des Druckes weiter in die Gasphase überführt.

Auf Basis der oben beschriebenen Vorschrift wurden verschiedene apparative Modifikationen sowie Variationen weiterer Parameter vorgenommen, um mögliche Effekte auf die Bildung und Struktur der Hydrogele festzustellen. Darauf wird in den nachfolgenden Abschnitten im Zusammenhang mit den Ergebnissen eingegangen.

5.1.1. Variation der Verfahrensparameter

Zur Anreicherung der Nanopartikel in der Dispersion schreibt das Standardprotokoll die Verwendung von Zentrifugalkonzentratoren vor. Diese bestehen aus einem zweiseitigen Zentrifugenröhrchen, in dessen oberen Teil die Dispersion gegeben wird. Im unteren Teil wird das Permeat aufgefangen, das den Filter passiert hat. Die Ultrafiltration wurde als ein weiteres Verfahren zur Anreicherung nanopartikulärer Dispersion geprüft. Die gewählte apparative Ausführung funktionierte mit Unterdruck und ähnelt der gewöhnlichen Filtration mit einer Glasfritte auf einer Saugflasche. Der Filtrierbecher ist dabei zweiseitig, sodass zwischen Probenbehälter und Glasfritte ein Membranfilter eingelegt werden kann. Allgemein kann es bei der Anreicherung von NP-Dispersionen dazu kommen, dass Material im Filter adsorbiert und verloren geht. Das Ziel dieser Untersuchung war es herauszufinden, ob die Aggregation schon auf-

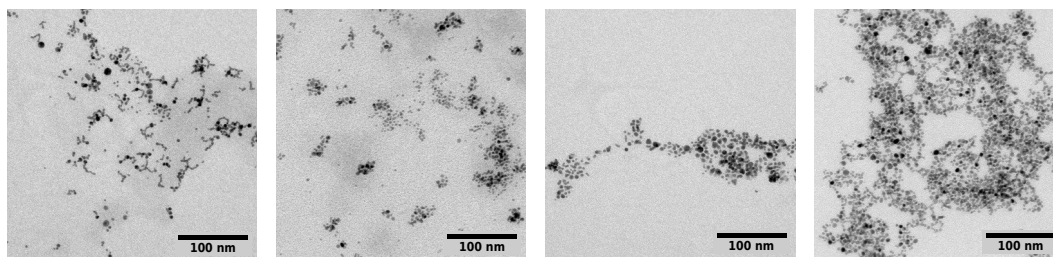


Abbildung 5.3.: Aufnahmen mit TEM von NP-Konzentraten nach Restabilisierung und Verdünnung mit 0.1 M Natriumcitrat-Lösung auf das ursprüngliche Volumen, nach vorheriger Anreicherung mit Zentrifugalkonzentratoren um einen Faktor von 25, 50 sowie 75 und mit Ultrafiltration von 50 (v.l.n.r.).

grund der erhöhten Partikelkonzentration stattfindet und ob die wirkende Zentrifugalkraft einen zusätzlichen Einfluss darauf hat. Dazu wurden Pd-NP-Suspensionen mit Zentrifugalkonzentratoren sowie mit Ultrafiltration angereichert und die erhaltenen Konzentrate mit einer Natriumcitrat-Lösung (0,1 M) auf das ursprüngliche Volumen verdünnt. Die wieder stabilisierten Dispersionen wurden mit TEM untersucht, wovon Aufnahmen in Abbildung 5.3 gezeigt sind. Unabhängig vom gewählten Verfahren und vom Anreicherungsfaktor lagen bei allen Präparaten überwiegend voneinander separierte Pd-NP in einem leicht agglomerierten Zustand vor, wobei nur ein sehr geringer Anteil an Aggregaten beobachtet wurde. Im Vergleich zu Pd-NP-Suspension (vgl. Abb. 2.3) war die Qualität der TEM-Präparate von den Konzentraten weniger gut, da die NP sehr ungleichmäßig verteilt vorlagen und vermutlich Agglomeratbildung bei der Präparation nachträglich aufgetreten sein kann.

Weiterhin wurden unterschiedlich präparierte Pd-NP-Konzentrate zur wärmeinduzierten Gelbildung angesetzt. Die Filterzentrifugate wurden nach der Vorschrift mit einer vorhergehenden Spritzenfilterung (PVDF; 0,45 μm) sowie ohne diese verwendet. Ebenso wurden Ultrafiltrate mit und ohne diesen Reinigungsschritt eingesetzt. Bei wenigen Ansätzen der Ultrafiltrate ohne Spritzenfilterung wurde beobachtet, dass die Gelbildung ausblieb und die Dispersion für mehrere Tage stabil blieb. Eine weitere Erforschung der Ursache wurde nicht unternommen und die Proben verworfen.

Die Untersuchung der Hydrogele mit TEM (s. Abb. 5.4) ergab, dass diese eine große Ähnlichkeit aufwiesen, unabhängig davon, ob die Konzentrate mit Zentrifugalkonzentratoren oder Ultrafiltration bzw. mit oder ohne Spritzenfilterung angereichert wurden. Lediglich in wenigen Hydrogel-Präparaten, bei denen die Konzentrate vorher nicht gefiltert wurden, lagen vereinzelte größere Aggregate vor. Die mittlere Breite

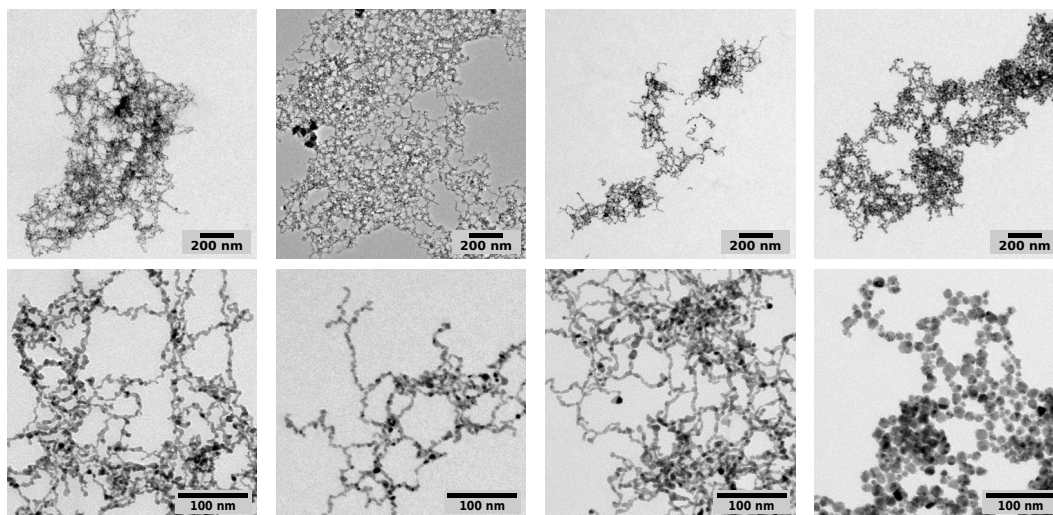


Abbildung 5.4.: Übersichts- (obere) und Detailaufnahmen (untere Reihe) mit TEM von Hydrogelen aus Pd-NP-Konzentraten (v.l.n.r.) nach der Standardvorschrift mit sowie ohne Spritzenfiltrierung; Anreicherung mit Ultrafiltration und größerer Pd-NP, erhalten nach ZIEGLER *et al.* durch keimvermitteltes Wachstum.^[80]

der Stränge war bei allen untersuchten Hydrogelen in einem ähnlichen Bereich wie die Größe der eingesetzten Pd-NP von 4 nm bis 6 nm.

Außerdem wurden auch größere Nanopartikel zur thermischen Destabilisierung eingesetzt, welche mit keimvermitteltem Wachstum erhalten wurden (vgl. Abschn. 2.1.3). Übersichts- und Detailaufnahmen der TEM-Untersuchung von Hydrogelen aus Pd-NP mit einer ursprünglichen Größe d_{TEM} von $16,0 \pm 2,8$ nm sind in Abbildung 5.4, jeweils rechts, dargestellt. Darin sind die Umrisse der Partikel deutlich erkennbar, denn sie lagen separiert voneinander in einem agglomerierten Zustand vor und die typische Verschmelzung zu Strängen war ausgeblieben. Ein mögliche Ursache dafür können adsorbierte Abbauprodukte der Ascorbinsäure an der Oberfläche der Partikel gewesen sein, die durch die Reinigungsschritte und die Wärmebehandlung nicht entfernt oder mobilisiert wurden. Diese stabilisierten vermutlich die NP im Agglomerat und verhinderten die Koaleszenz zur Bildung eines kovalent verbundenen Netzwerkes.

5.1.2. Einfluss von Temperatur und Anreicherungsfaktor

Im Rahmen einer detaillierten Untersuchung der wärmeinduzierten Destabilisierung von Pd-NP lag es nahe unterschiedliche Temperaturen bei der Wärmebehandlung zu verwenden, um einen möglichen Einfluss auf die Gelbildung und die Eigenschaften

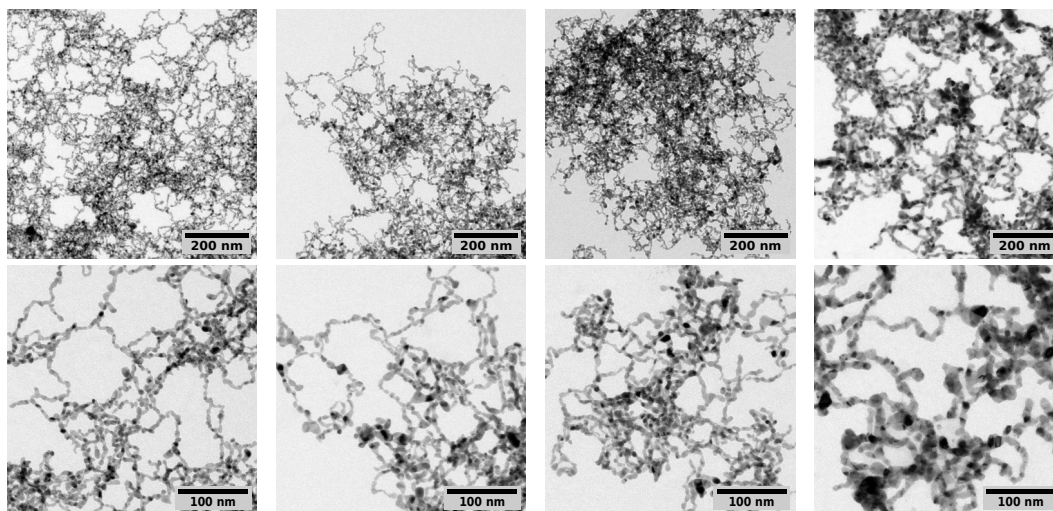


Abbildung 5.5.: Hydrogele aus Konzentraten v.l.n.r.: 25-, 50-, 75- und 100-fach angereichert – nach thermischer Destabilisierung bei 70 °C.

der Nanostrukturen zu beobachten. Außerdem wurden die oben bereits erwähnten Pd-NP-Konzentrate mit unterschiedlichen Anreicherungs-faktoren eingesetzt. Bei allen angesetzten Suspensionen trat die Bildung von schwarzen Flocken oder kompakten Gelmonolithen auf, welche sich am Gefäßboden absetzen. Die Produkte wurden mit TEM untersucht und die Abbildungen hinsichtlich der Strangbreite sowie der fraktalen Dimension der Nanostrukturen ausgewertet.

Für eine einfache Reihe wurden Suspensionen mit einen Anreicherungs-faktor von 25, 50, 75 bzw. 100 für die wärmeinduzierte Gelbildung bei 70 °C eingesetzt. Übersichts- und Detailaufnahmen mit TEM von den Hydrogelen sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Aus allen Konzentraten wurden die typischen netzwerkartigen Strukturen erhalten und auf den ersten Blick erschienen die kovalent verbundenen Netzwerkstrukturen umso dichter, je höher die eingesetzte Partikelkonzentration war. Die mittlere Strangbreite für Hydrogele aus 25-, 50-, sowie 75-fach angereicherten Konzentraten betrug $6,1 \pm 2,0$ nm, $5,7 \pm 1,8$ nm bzw. $6,6 \pm 2,0$ nm, womit ein leichter Anstieg zu verzeichnen war. Währenddessen wurde bei hoher Partikelkonzentration mit einem Anreicherungs-faktor von 100 eine deutlich größere Strangbreite von $9,5 \pm 2,1$ nm ermittelt. Möglicherweise trat eine verstärkte Koaleszenz aufgrund der Intensivierung des Reinigungsprozesses auf, der zur Entfernung von Stabilisatoren führte.

Mit der Intention, weitere Punkte für ein Phasenverhalten der Assemblierung zu gewinnen, wurden andere Anreicherungs-faktoren gewählt und die Konzentrate aufgeteilt um, sie bei unterschiedlichen Temperaturen von 60 °C und 80 °C zu behandeln.

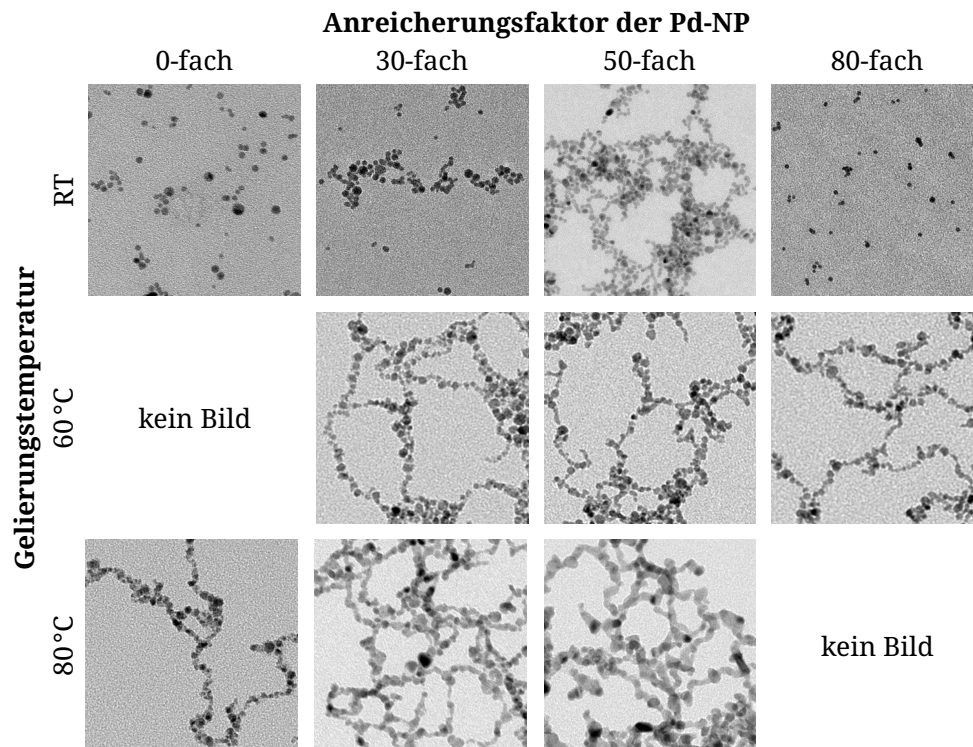


Abbildung 5.6.: TEM-Aufnahmen von Hydrogelen nach wärmeinduzierter Destabilisierung bei unterschiedlichen Temperaturen von NP-Konzentraten mit verschiedenem Anreicherungsfaktor (Bildkantenlänge je 150 nm).

Zusätzlich wurden mit Zentrifugalkonzentratoren gereinigte Pd-NP-Suspensionen bei Raumtemperatur (RT) aufbewahrt, welche nach ungefähr einer Woche ein Aufklaren der Dispersionen und damit die Sedimentation der Partikel anzeigten. Suspensionen, die bei 60 °C oder 80 °C behandelt wurden, wiesen, nach spätestens zwei Tagen, eine klare Lösung und einen schwarzen Bodenkörper auf.

Eine Auswahl von TEM-Aufnahmen ist in Abbildung 5.6 zeilenweise nach gewählter Temperatur und reihenweise nach Anreicherungsfaktor angeordnet. In allen Konzentrationen, die bei Raumtemperatur aufbewahrt wurden, lagen überwiegend vereinzelte NP und eine geringe Anzahl an Aggregaten mit geringer Ausdehnung vor. In den Ansätzen zur wärmeinduzierten Gelbildung bei 60 °C wurden vorwiegend agglomerierte Netzwerkstrukturen beobachtet, die einen wesentlich höheren Anteil an Aggregaten aufwiesen. Kovalent verbundene Netzwerkstrukturen wurden nur nach der Destabilisierung bei 80 °C vorgefunden. Bemerkenswert ist dabei, dass auch aus einer lediglich mit Zentrifugalkonzentratoren gereinigten Suspension ein teils agglomeriertes und teils aggregiertes Hydrogel erhalten wurde.

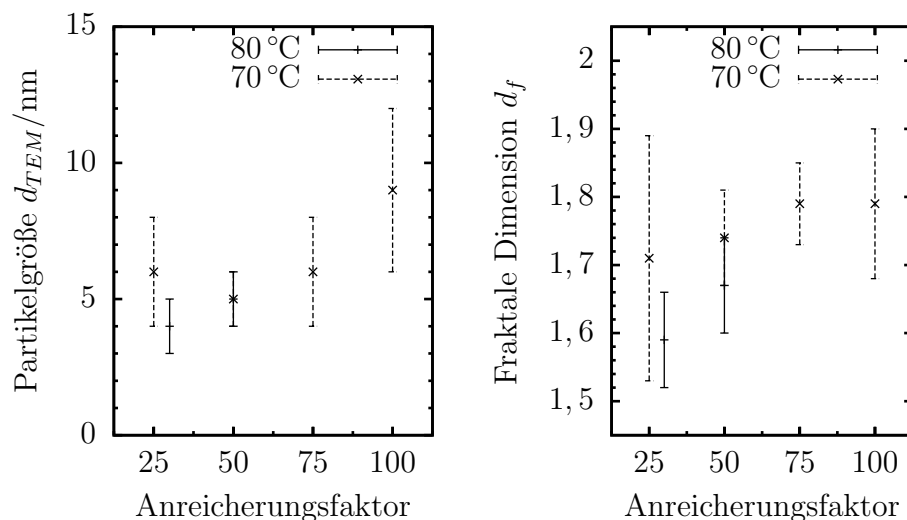


Abbildung 5.7.: Strukturelle Eigenschaften der Hydrogele nach wärmeinduzierter Destabilisierung bei unterschiedlichen Temperaturen und Anreicherungsfaktor. Ermittelt wurden die mittlere Strangbreite d_{TEM} der Segmente (links) und die fraktale Dimension d_f (rechts) aus TEM-Abbildungen.

Die Zusammenführung der oben geschilderten Beobachtungen zur wärmeinduzierten Gelbildung bei unterschiedlichen Temperaturen aus NP-Suspensionen mit verschiedener Konzentration ergibt ein schlüssiges Bild. Die Wärmebehandlung war notwendig, um in den gereinigten Konzentraten Agglomeration hervorzurufen und Hydrogele zu erhalten. Ab einer Temperatur von mindestens 70 °C trat außerdem Aggregation auf, die zur Bildung von kovalent verbundenen Netzwerkstrukturen führte. Der Anreicherungsfaktor der eingesetzten NP-Konzentrate schien nur einen geringen Einfluss auf dieses Phasenverhalten zu haben, denn auch aus einer lediglich gereinigten Pd-NP-Suspension wurde ein überwiegend aggregiertes Hydrogel erhalten.

Darüber hinaus wurden aus TEM-Abbildungen strukturelle Parameter der aggregierten Hydrogele nach wärmeinduzierter Destabilisierung bei unterschiedlichen Temperaturen von NP-Konzentraten mit verschiedener Konzentration ermittelt. Die mittlere Strangbreite d_{TEM} der Segmente und die fraktale Dimension d_f wurden dazu in Abhängigkeit vom Anreicherungsfaktor aufgetragen (s. Abb. 5.7). Demnach lag die mittlere Breite der Stränge in einem Bereich von ca. 4 nm bis 6 nm und war ähnlich

wie der Durchmesser der eingesetzten Pd-NP. Lediglich bei einem Hydrogel aus einer 100-fach aufkonzentrierten Suspension wurde eine deutlich größere Segmentbreite von $9,5 \pm 3,4$ nm ermittelt. Dies kann aufgrund einer intensiveren Reinigung und verstärkt auftretender Koaleszenz aufgetreten sein, da vermutlich mehr Citrat-Stabilisatoren von der Pd-NP-Oberfläche entfernt wurden. Die fraktale Dimension der aggregierten Hydrogele wies dagegen deutlicher eine Tendenz auf. Hydrogele aus Konzentraten mit einem höheren Anreicherungsfaktor wiesen eine dichter vernetzte Struktur auf und bei höherer Temperatur wurde eine geringere fraktale Dimension ermittelt. Dies lässt sich damit deuten, dass bei höherer Partikelkonzentration eine verstärkte Verzweigung der Stränge durch seitliche Anlagerung der NP aufgrund von Reorganisation daran auftrat. Bei höherer Temperatur ist davon auszugehen, dass eine größere Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer kovalenten Bindung beim Zusammenstoß bestand. Deswegen erfolgte vermutlich bevorzugt ein lineares Kettenwachstum an der Peripherie der Aggregate nach einem Diffusions-limitierten Mechanismus.

Die fraktale Dimension wurde an TEM-Präparaten ermittelt und beruht nur auf der Information über zwei Dimensionen eines Aggregates. Deswegen ist eine Bestimmung von der fraktalen Dimension für d_f größer als zwei nicht möglich. Anhand der Aufnahmen war es ebenfalls nicht möglich, die Knotenpunkte der Netzwerkstruktur als echte Verzweigungen eines Strangs oder einfache Überlagerungen zweier Stränge zu unterscheiden, weshalb die Auswertung an Ausschnitten der TEM-Aufnahmen mit möglichst wenig offensichtlicher Überlagerung der Stränge erfolgte.

5.2. Aerogel-Monolithe

Aus den oben vorgestellten Hydrogelen ließen sich Aerogele durch überkritische Trocknung herstellen. Für angedachte Untersuchung von mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Aerogele ist es vorteilhaft, diese als monolithische Körper vorliegen zu haben. Oft bestanden jedoch bereits die erhaltenen Hydrogele aus makroskopischen Aggregaten und es kam beim Acetonaustausch oder der Überführung in den Autoklaveneinsatz zur Aufwirbelung eines offenbar monolithischen Bodenkörpers. Das danach erhaltene Aerogel war zumeist eine pulverartige Substanz oder zerfiel leicht in einzelne kleinere Stücke.

Bei der praktischen Handhabung erwiesen sich vor allem kleinere Glasgefäße mit Rollrand- und Schraubdeckelverschluß als ungünstig: Einerseits war es schwierig das Lösungsmittel auszutauschen, ohne den Bodensatz aufzuwirbeln, und andererseits

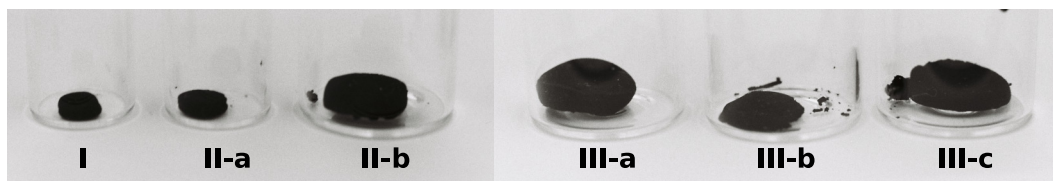


Abbildung 5.8.: Photographien von Pd-Aerogel-Monolithen, in unterschiedlichen Flachboden- und Schraubdeckelgläsern hergestellt. Details dazu siehe Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1.: Ermittelte Abmessungen und Gewicht sowie berechnetes Volumen, Dichte und Porosität verschiedener Pd-Aerogel-Monolithen (vgl. Abb. 5.8), hergestellt in Flachboden- (FBG) und Schraubdeckelgläsern (SDG) mit 6,45 mm (I), 9,7 mm (II) bzw. 15 mm (III) Durchmesser.

#	Gefäß	Breite	Höhe	Masse in mg	Dichte	Porosität ϕ in %
		in mm	in mm		ρ_{Gel} in g cm^{-3}	
I	FBG	5,5	1,5	1,3	0,0365	99,70
II-a	FBG	6,5	1,1	2,1	0,0575	99,52
II-b	FBG	10	3	3,7	0,0157	99,87
III-a	SDG	13	3	7,4	0,0186	99,85
III-b	SDG	10,5	1	5,8	0,0670	99,44
III-c	SDG	14	2	5,9	0,0192	99,84

ließen sich darin erhaltene Monolithen schlecht durch die verjüngte Öffnung in den Autoklaveneinsatz transferieren, ohne diese zu zerteilen. Die Suche nach Alternativen führte zu Flachbodengläsern mit einem bezeichnenden flachen Boden, einer zylindrischen Form und einer geraden Öffnung. Solche Glasröhrchen mit 6,45 mm und 9,7 mm im Durchmesser (für Monolith I bzw. II) wurden mit Pd-NP-Konzentraten befüllt, mit einem Pfropfen verschlossen und in größere Schraubdeckelgläser gegeben. Letztere waren mit etwas Wasser befüllt und ebenfalls verschlossen, um Verdunstung zu vermeiden sowie einen guten Wärmeübertrag bei der wärmeinduzierten Aggregation zu erreichen. Eine Auswahl an Photographien von Aerogel-Monolithen mit unterschiedlicher Größe ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Diese wiesen überwiegend die regelmäßige Form einer runden Scheibe auf. Deren Durchmesser und Höhe wurden durch Anhalten eines Messschiebers bestimmt, um die Dichte und Porosität der Monolithen zu ermitteln.

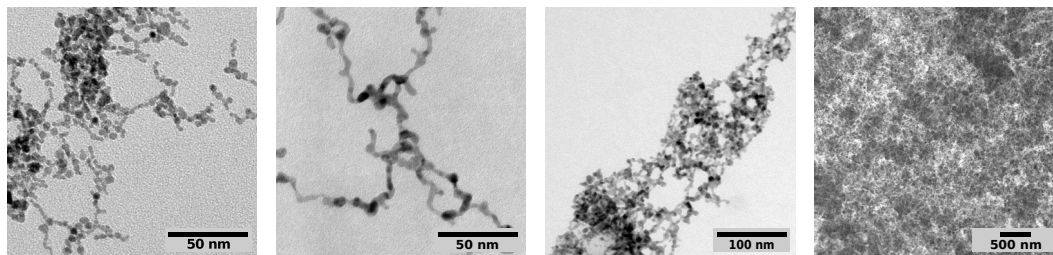


Abbildung 5.9.: TEM-Abbildungen von Zwischen- und Endprodukten der Herstellung von Aerogel aus mikrobiellem Pd (v.l.n.r.): Hydrogel vor und nach Acetonaustausch sowie Aufnahmen des Aerogel mit TEM und REM. .

In Tabelle 5.1 sind die Abmessungen verschiedener Pd-Aerogel-Monolithe aufgeführt, die in Flachboden- und Schraubdeckelgläsern mit unterschiedlichem Innendurchmesser erhalten wurden. Die Breite der Monolithe war meist etwas geringer als der Innendurchmesser der verwendeten Gefäße. Die ermittelte Dichte ρ_{Gel} der einzelnen Pd-Monolithe lag in einem Bereich von ca. $0,01 \text{ g cm}^{-3}$ bis $0,07 \text{ g cm}^{-3}$ und war damit im Vergleich zur Dichte ρ_{Pd} des Pd im Festkörper, von $11,99 \text{ g cm}^{-3}$ um ein Vielfaches geringer. Das Verhältnis der Dichte der Aerogelmonolithe zu der des Festkörpermateri als spiegelt die Porosität ϕ wider ($\phi = 1 - \rho_{\text{Gel}}/\rho_{\text{Pd}}$). Demzufolge besitzt ein bestimmtes Volumen eines Pd-Aerogel nur noch etwa ein Tausendstel der Masse des Pd-Metalls oder andersherum betrachtet bestehen mehr als 99 % von deren Volumen aus Poren, die mit Gas gefüllt sind.

5.3. Netzwerkstrukturen aus mikrobiellem Pd

Über die Verwendung von nanopartikulärem Pd hinaus wurden ebenso Netzwerkstrukturen aus aggregiertem Pd erhalten. Testweise wurden dazu bereits hergestellte Hydrogele im Ultraschallbad wieder dispergiert und erfolgreich einer erneuten wärmeinduzierten Assemblierung ausgesetzt. Die erhaltenen Hydrogele unterschieden sich wenig bis gar nicht von den ursprünglichen Netzwerkstrukturen der ersten Assemblierung. Angestrebt wurde damit die Assemblierung von mikrobiell hergestelltem Pd (mPd-2 o. -3), welches im Kapitel 3 vorgestellt wurde. Diese bestanden bereits überwiegend aus Pd-Aggregaten mit einer Ausdehnung von ca. 20 nm bis 200 nm und enthielten ebenso einen geringen Anteil an Nanopartikeln (vgl. Abb. 3.5).

Vor der wärmeinduzierten Assemblierung wurden die mPd-Suspensionen ebenso nach

der im Abschnitt 5.1 beschriebenen Vorschrift gefiltert, gewaschen und aufkonzentriert. Danach erfolgte die Assemblierung durch eine Wärmebehandlung. Ähnlich wie bei partikulärem Pd klärten die Konzentrate innerhalb von etwa zwei Tagen auf und ein schwarzes Hydrogel hatte sich am Boden abgesetzt. Die Untersuchung der Hydrogele mit TEM zeigte, dass diese teilweise aus agglomerierten Pd-Aggregaten bestanden (s. Abb. 5.9, links). Die ursprünglichen Aggregate blieben vermutlich erhalten und lagerten sich während der wärmeinduzierten Assemblierung zu einer netzwerkartigen Struktur zusammen. Dabei kam es offensichtlich nicht zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen den Primäraggregaten. Erst nach dem Lösungsmittelaustausch gegen Aceton wurde ein Netzwerk bestehend aus überwiegend durchgehend verbundenen Strängen mit TEM beobachtet (s. Abb. 5.9, 2. v.l.). Nach der Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid wurden mPd-Aerogele erhalten, die sich kaum mehr von Pd-Aerogelen anhand der Untersuchung mit TEM und REM (s. Abb. 5.9, 3. u. 4. v.l.) unterscheiden ließen. Die mPd-Aerogele besaßen eine poröse Netzwerkstruktur, welche keine weiteren Verunreinigungen durch bspw. größere Aggregate aufwies. Der Segmentdurchmesser eines mPd-Aerogel, welcher aus TEM-Abbildung ermittelt wurde betrug $4,5 \pm 1,5$ nm, während für die Aggregate der ursprünglichen mPd-Suspension eine Strangbreite von $4,6 \pm 1,6$ nm ermittelt worden war. Der Durchmesser der Strukturelemente hatte sich demzufolge nicht wesentlich durch den Assemblierungsprozess verändert, wobei generell eine leichte Vergrößerung der Strangbreite durch Koaleszenz während der Wärmebehandlung auftreten kann. Des Weiteren wurde eine fraktale Dimension d_f von $1,62 \pm 0,01$ anhand der TEM-Abbildungen von mPd-Aerogelen erhalten. Diese ist damit geringfügig größer als von den ursprünglichen Aggregaten mit $1,56 \pm 0,09$ (vgl. Abschn. 3.2.2), was auf eine dichtere Struktur schließen lässt. Vermutlich trat eine Durchdringung der Primäraggregate bei der Gelbildung auf, die einen höheren Verzweigungsgrad bei den Aerogelen hervorrief. Wahrscheinlich hatte die Ausprägung der charakteristischen Strukturmerkmale bereits bei der Bildung der Primäraggregate und nur wenig Veränderung durch die Assemblierung stattgefunden.

5.4. Elektrochemische Oxidation von Methanol

Pd-Aerogele auf der Basis sowohl mikrobiell wie auch synthetisch erzeugter Nanomaterialien wurden mit elektrochemischen Methoden untersucht³ (s. Anh. B.3, S. 132) und werden nachfolgend als mPd- bzw. Pd-NP-Aerogel bezeichnet. Dazu wurden die

³An der experimentellen Durchführung war Karl Hiekel beteiligt.

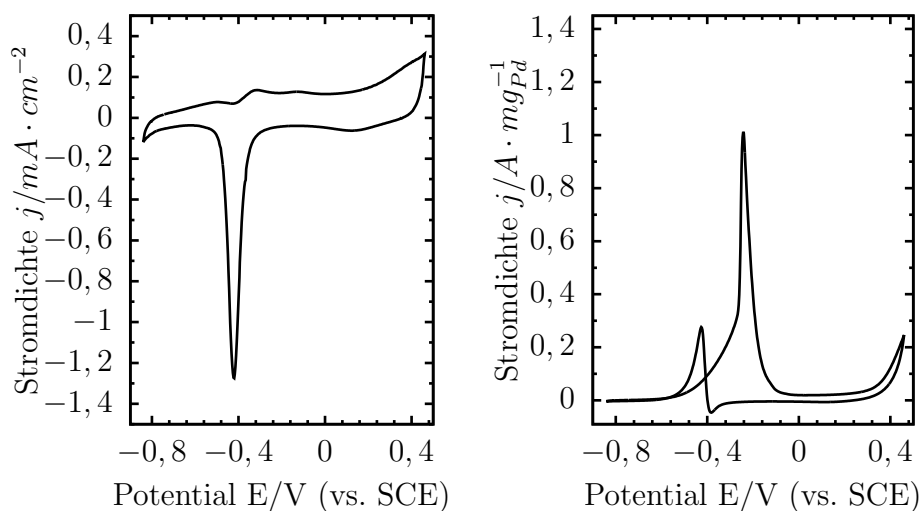
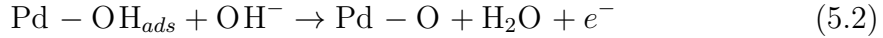
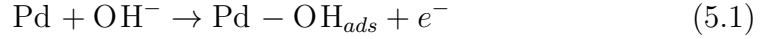


Abbildung 5.10.: Cyclovoltametrische Untersuchungen an mPd-Aerogel-Elektroden zur Aktivierung sowie Ermittlung der elektrochemisch aktiven Oberfläche in 1 M KOH (links) und mit Zugabe von 1 M Methanol (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit 50 mV s^{-1} .

Aerogele in entionisiertem Wasser mittels Ultraschall zu einer Tinte homogenisiert. Zur Präparation der Elektrodenfilme wurde ein entsprechendes Volumen der Tinte auf Glaskohlenstoff-Stabelektroden (3 mm Durchmesser, PTFE-Hülle) gegeben und darauf eingetrocknet, um schließlich eine Beladung im Bereich von $5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ bis $20 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ der geometrischen Elektrodenoberfläche zu erhalten. Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten in einer Drei-Elektroden-Anordnung: Die Glaskohlenstoff-Stabelektrode mit dem Pd-Aerogelfilm ist darin als Arbeitselektrode geschaltet und dieser gegenüber ein Platin-Netz als Gegenelektrode angeordnet. Zur Potentialmessung wurde eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode in eine LUGGINKapillare eingesetzt, deren dünn ausgezogene Spitze sich in einem Abstand von 3 mm bis 5 mm von der Arbeitselektrode befand. Alle nachfolgend angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Referenzpotential der Kalomelektrode von $+0,242 \text{ V}$ bezüglich der Standardwasserstoffelektrode.

Die elektrochemische Konditionierung und Untersuchung der Elektrodenfilme erfolgte jeweils in einem frisch angesetzten alkalischen Elektrolyt (1 M KOH), der vor der Verwendung mit N_2 -Gas gespült wurde, um gelösten Sauerstoff auszutreiben. Von den

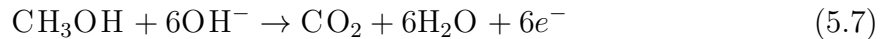
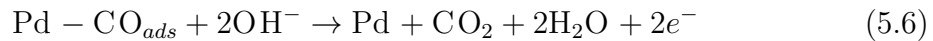
Pd-Aerogel-befilmten Elektroden wurden danach in dem alkalischen Elektrolyt Cyclovoltammogramme aufgenommen (s. Abb. 5.10). Dafür wurden Strom-Spannungskurven in einem Bereich von $-0,84\text{ V}$ bis $0,46\text{ V}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} aufgenommen, bis sich deren Verlauf und Form nicht mehr veränderte. Dies war meist bereits nach 10 oder weniger Zyklen der Fall.



Ab einem Potential von circa 400 mV fand die Oxidation der Oberfläche des Pd nach den Gleichungen (5.1) und (5.2) statt und resultierte in einem breiten schwachen anodischen Stromsignal. Beim Rückscan zu negativen Potentialen äußerte sich die Reduktion des Palladiumoxidfilms nach Gl. (5.3) mit einem deutlichen kathodischen Peak bei ungefähr 430 mV .^[175] Das Integral dieses Signals entspricht einer Ladung Q . Es wurde angenommen, dass diese dazu notwendig ist eine Monolage $\text{Pd} - \text{O}$ zu reduzieren, um nach Gl. (5.4) die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) zu ermitteln (s. Tab. 5.2).^[176] Die Pd-Gehalte der Tinten wurden mit ICP-OES analysiert, daraus die Beladung L_{Pd} des Elektrodenfilms ermittelt und der Ladungskoeffizient mit $S = 0,00042\text{ C cm}^{-2}$ berücksichtigt.^[177–179]

$$ECSA = \frac{Q}{S \cdot L_{\text{Pd}}} \quad (5.4)$$

Die elektrochemische Oxidation von Methanol an Elektrodenfilmen der mPd- und Pd-NP-Aerogele wurde ebenfalls in einem alkalischen Elektrolyten untersucht und die Cyclovoltammogramme dazu sind in Abbildung 5.10 bzw. B.1 (s. Anh. S. 133) gezeigt. Der Elektronenübertrag bei der elektrochemischen Oxidation von Methanol kann mit zwei Schritten nach Gl. (5.5) und (5.6) beschrieben werden:^[176]



Bei der Aufnahme eines Cyclovoltammogramms erfolgte zunächst ein Potentialvorschub in positiver Richtung, wobei die Oxidation des Methanol zu Kohlenstoffmo-

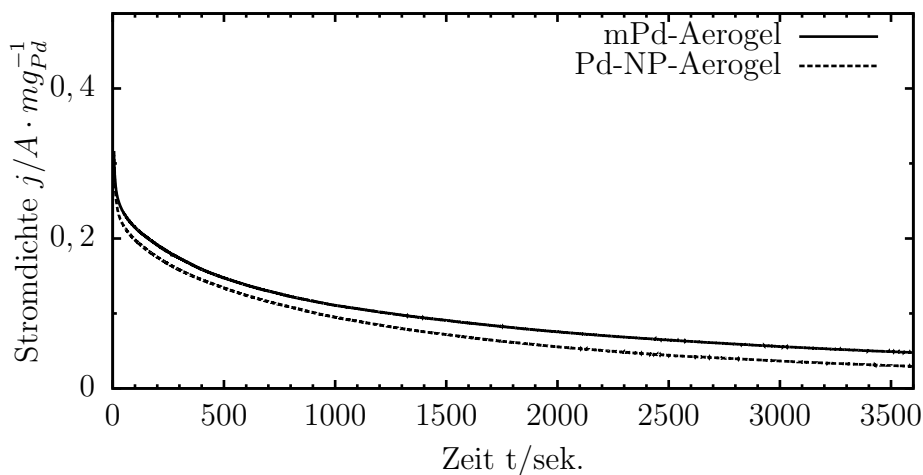


Abbildung 5.11.: Chronoamperometrische Untersuchungen bei einem angelegten Potential von $-0,38 \text{ V}$ mit einer Dauer von 60 Minuten an Elektrodenfilmen eines mPd-Aerogel (a - durchgehend) und eines Aerogel aus Citrat-stabilisierten Pd-NP (b - gestrichelt) aufgenommen in 1 M KOH mit 1 M Methanol .

nooxid und dessen Adsorption an der Pd-Oberfläche nach Gl. (5.5) mit Abgabe von vier Elektronen stattfindet. In einem weiteren Schritt erfolgt die Oxidation des Adsorbats zu Kohlenstoffdioxid nach Gl. (5.5) unter Abgabe von zwei Elektronen und dessen Desorption bei niedrigerem Potential während des Potentialvorschubs in negativer Richtung. Der Übergang von Elektronen zur Elektrode hin ist durch anodische (positive) Signale im Stromverlauf gekennzeichnet. Dem Mechanismus nach den Gleichungen (5.5) und (5.6) entsprechend treten in den Cyclovoltammogrammen (vgl. Abb. 5.10 und B.1 auf S. 133, jew. rechts) zwei anodische Signale – davon eines beim hin- (Peak I) und ein zweites (Peak II) beim rückwärtigen Potentialvorschub auf. Die vollständige Oxidation eines Methanolkörpers zu Kohlenstoffdioxid nach Gl. (5.7) benötigt sechs Hydroxidionen als Reaktionspartner und es entstehen daraus sechs Wassermoleküle. Zum Vergleich beider Elektrodenfilme wurden für Peak I und II das Potential und die Stromdichte E_h , j_h bzw. E_r und j_r ermittelt (s. Tab. 5.2).

Zur Untersuchung der Resistenz der Aerogel-Elektroden gegenüber Vergiftung durch CO-Adsorption (Gl. 5.5) wurden chronoamperometrische Messungen in einem alkalischen Elektrolyt mit Methanol durchgeführt, wobei das Potential über eine Dauer von 60 Minuten konstant bei $-0,38 \text{ V}$ gehalten wurde. Dabei sollten zu Beginn beide oben besprochene elektrochemische Prozesse nach Gl. (5.5) und (5.6) zur vollständigen Oxidation des Methanol stattfinden. Die Katalysatoroberfläche wurde jedoch

Tabelle 5.2.: Übersicht zu strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften von mPd- und Pd-NP-Aerogelelektroden.

Parameter	mPd-Aerogel	Pd-NP-Aerogel
Segmentbreite - d_{TEM}	$4,5 \pm 1,5$ nm	$6,0 \pm 2,2$ nm
Fraktale Dimension - d_f	$1,62 \pm 0,01$	$1,63 \pm 0,08$
ECSA(berechnet) - A_{geo}	$74,5 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}$	$55,5 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}$
ECSA(experimentell)	$87,1 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}$	$71,5 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}$
MeOx Peak I E_h	-243 mV	-241 mV
MeOx Peak I j_h	$1,29 \text{ A mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	$0,84 \text{ A mg}_{\text{Pd}}^{-1}$
MeOx Peak II E_r	-430 mV	-425 mV
MeOx Peak II j_r	$0,28 \text{ A mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	$0,27 \text{ A mg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$t_{1/2j}$	$307,20$ s	$502,28$ s
rel. finale Aktivität $A_{j,3600s}$	$16,4 \pm 8,0$ %	$9,3 \pm 0,6$ %

durch Adsorption des Intermediates zunehmend blockiert und da an den belegten aktiven Zentren immer weniger Stoffumsatz stattfinden kann, nahm die Stromdichte mit der Zeit ab. Die Messkurven von beiden Aerogel-Elektroden sind in Abbildung 5.11 gezeigt und wiesen einen ähnlich Verlauf auf. Die relativ hohe Stromdichte zu Beginn nahm innerhalb der ersten zehn Minuten um mehr als die Hälfte ab und danach erfolgte die weitere Abnahme der Aktivität mit einer immer geringer werdenden Rate. Zum Vergleich des mPd- und des Pd-NP-Aerogel wurden die Zeitpunkte $t_{1/2j}$ ermittelt, zu der die Stromdichte um die Hälfte abgenommen hatte und die verbleibende Aktivität zum Ende des Experiments $A_{j,3600s}$ nach 60 Minuten erhoben.

Zum Vergleich der zwei untersuchten Pd-Aerogele sind in Tabelle 5.2 sowohl strukturelle als auch elektrochemische Kenngrößen gegenübergestellt. Aus Abbildungen mit TEM wurden der mittlere Durchmesser der Stränge d_{TEM} sowie die fraktale Dimension d_f ermittelt (vgl. Abb. 5.9 u. 1.6) und unter Annahme eines Kreiszylinders die spezifische Oberfläche A_{geo} nach Gleichung (B.9) berechnet (s. Anh. B.3, S. 134), um diese mit der elektrochemisch aktiven Oberfläche zu vergleichen. Aerogele aus mikrobiell hergestelltem Pd besaßen dünnere Strangdurchmesser, was sich rechnerisch in einer größeren geometrischen Oberfläche gegenüber Pd-NP-Aerogelen ergab. Die experimentell ermittelten Werte für die ECSA bestätigten diesen Trend und lagen generell etwas höher. Dies kann eine methodische Ursache aufgrund der manuellen Auswertung der TEM-Abbildungen haben, bei der sich kleine Struktursegmente

schwieriger messen lassen und der Mittelwert einer anzahlgemittelten Verteilung verwendet wurde. Die ermittelten ECSA-Werte des mPd- und Pd-NP-Aerogel liegen mit $87,1 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}$ und $71,5 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}$ im Bereich der Literaturwerte für kommerziell erhältliches Pd, auf Kohlenstoff geträgert, mit elektrochemisch aktiven Oberflächen im Bereich von $42,3 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}$ bis $60,7 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}$.^[180,181] Die Peakparameter der zwei charakteristischen Signale in Cyclovoltammogrammen der Methanoloxidation in einem alkalischen Elektrolyt unterschieden sich kaum voneinander. Der Peak I, aufgenommen bei positivem Potentialvorschub, lag bei etwa -240 mV und kann der Oxidation des Methanol zu Kohlenstoffmonooxid nach Gl. (5.5) zugeordnet werden. Das Maximum des Peak II, welcher bei der Desorption des Kohlenmonooxid nach Gl. (5.6) bei umgekehrter Scanrichtung auftrat, lag bei einem Potential von ungefähr -430 mV . Die Stromdichte des Peak I war beim mPd-Aerogel höher als bei einem Pd-NP-Aerogel und für den CO-Desorptionspeak waren die Stromdichten an beiden Aerogelelektroden ähnlich hoch. Ein Größeneffekt auf die katalytischen Eigenschaften der Pd-Nanostrukturen kann nicht ausgeschlossen werden. In jedem Fall waren die Stromdichten des Peak I erwartungsgemäß höher als des Peak II, da bei der Oxidation des Methanol doppelt so viele Elektronen übertragen werden als bei der weiteren Reaktion des Adsorbates CO zum Kohlenstoffdioxid.

Anhand der chronoamperometrischen Messung lässt sich das Stabilitätsverhalten gegenüber der Vergiftungen vergleichen, welche in diesem Fall durch Adsorption des Kohlenstoffmonooxid stattfand. Die initiale Aktivität der mPd- und Pd-NP-Aerogele war nach ca. 300 s bzw. 500 s auf die Hälfte und nach 3600 s auf ca. 16 % bzw. 9 % abgeklungen (vgl. Tab. 5.2). Trotz des stärkeren Abfalls der Aktivität von mPd-Aerogelfilme zu Beginn wiesen einige eine wesentlich höhere zum Ende des Experiments auf. Insgesamt verhielten sich Elektrodenfilme aus mPd- und Pd-NP-Aerogelen bei der elektrochemischen Oxidation von Methanol sehr ähnlich.

5.5. Resümee

Gemäß den Vorstellungen nach der DLVO-Theorie ist die Reduktion der elektrostatischen Wechselwirkungen der wichtigste Schritt zur Selbstassemblierung von Citrat-stabilisierten Pd-NP. Dies wurde im Anreicherungsverfahren durch die Entfernung der Stabilisatoren und damit der Ladungen der Carboxylatgruppen realisiert. Zusätzlich fand jedoch auch eine starke Entionisierung des Elektrolyten statt, die möglicherweise zu einer geringeren Abschirmung der verbleibenden Oberflächenladungen sowie einer

zunehmenden Reichweite der elektrostatischen Kräfte führte. Andererseits wurde die Partikelkonzentration und damit die Anzahl der Kollisionen erhöht.

Nach der Reinigung und Anreicherung der NP mit Ultrafiltration ebenso wie mit Zentrifugalkonzentratoren enthielten die Konzentrate, auch nachdem Sedimentation auftrat, zum überwiegenden Anteil vereinzelte NP, woraus hervorgeht, dass die Aggregatbildung erst in einem Folgeschritt initiiert wird. Weitere apparative Abwandlungen der Prozedur hatten wenig Einfluss auf die Bildung der Hydrogele. Erst bei einer Wärmebehandlung trat die vollständige Bildung von Agglomeraten auf und ab einer Temperatur von 70 °C wiesen die Hydrogele eine kovalent verknüpfte Netzwerkstruktur auf, wobei in beiden Fällen ursprüngliche Partikeldurchmesser in der Breite der Segmente weitestgehend erhalten blieben. Vermutlich fand erst oberhalb von 70 °C die Ausbildung kovalenter Bindungen statt, da sich die Mobilität der übrigen Citrat-Stabilisatoren erhöhte oder deren Desorption auftrat. Möglicherweise gelingt es, die Koaleszenz der NP durch einen Lösungsmittelaustausch gegen Aceton zu erreichen, wie es bei Gelen aus mikrobiell synthetisiertem Pd beobachtet wurde.

Voruntersuchungen mit statischer Lichtstreuung und Röntgenkleinwinkelstreuung ergaben, dass Hydrogele und Aerogele aus Edelmetall-NP Eigenschaften von Fraktalen aufwiesen. Anhand der fraktalen Dimension wurden strukturelle Veränderungen in Hydrogelen festgestellt, die durch Variation von Temperatur und Partikelkonzentration bei der wärmeinduzierten Gelbildung erreicht wurden. Demzufolge führt die Wahl einer geringeren Konzentration und einer höheren Temperatur zu weniger dicht verknüpften Aggregaten. Im Allgemeinen ließ sich die fraktale Dimension als ein Maß für die strukturellen Veränderungen anwenden. Weiterführende Untersuchungen sollten mit Lichtstreuung oder Röntgenkleinwinkelstreuung der dreidimensionalen Strukturen unternommen werden, da Abbildungen der TEM lediglich eine zweidimensionale Information enthalten und nicht frei von Überlagerungseffekten sind.

Abschließend erfolgte die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von Aerogelen aus Citrat-stabilisierten Pd-NP sowie mikrobiell hergestellten Pd-Aggregaten. Beim Vergleich beider Materialien stellten sich keine wesentlichen Unterschiede struktureller oder elektrochemischer Eigenschaften heraus, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass mikrobiell hergestelltes Pd sich genauso wie chemisch synthetisierte Nanopartikel für die Herstellung von Aerogelelektroden verwenden lässt.

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung nanostrukturierter Materialien mit einer hohen spezifischen Oberfläche, an der (elektro-)chemische Reaktionen katalysiert ablaufen. Hauptsächlich wurden Pd-basierte Nanomaterialien nach verschiedenen *bottom-up*-Strategien aus molekularen Präkursoren synthetisiert. Die Nanomaterialien wurden umfassend charakterisiert und anhand ihrer Eignung zur Dechlorierung von Hexachlorbenzol sowie der Elektrooxidation von Methanol verglichen.

Ein wichtiges Verfahren zur Darstellung von Citrat-stabilisierten Pd-Nanopartikeln ist und bleibt die Reduktion mit Natriumborhydrid, da Versuche, weniger toxische Reduktionsmittel einzusetzen, keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten. Suspensionen sind jedoch schwierig in der katalytischen Anwendung zu handhaben und schwer zu recyceln. Deswegen wurden weitere Verfahren angewendet, um Pd-NP in Beschichtungen zu integrieren, an Trägermaterialien zu koppeln oder daran zu erzeugen.

Für die Integration in Polymer-basierte Beschichtungen erwiesen sich Oleylamin-stabilisierte Pd-NP besser als Citrat-stabilisierte, da die Beschichtungen weniger Aggregate aufwiesen. Im Vergleich mit kommerziellen ungeträgerten Materialien zeigten Pd-NP-Beschichtungen eine höhere Aktivität bei der Hydrodechlorinierung von Chloroform, die lediglich von auf Alumina und Eisenoxid geträgerten Pd-NP übertroffen wurde.^[15] Für die effektive Rückgewinnung eines dispergierten Katalysators wurde die Kopplung an Magnetit-Nanopartikel untersucht, die jedoch mit vorher synthetisierten Pd-NP nicht erfolgreich war. Dagegen gelang die Erzeugung von nanopartikulärem Pd daran unter Anwendung verschiedener Strategien der Kolloidsynthese durch heterogene Nukleation. Ebenfalls erfolgreich war die Einkapselung von Magnetit-NP in Silicasphären und die anschließende Abscheidung von Pd an deren Oberfläche. Diese erreichten bei der Hydrodechlorierung von Hexachlorbenzol eine ähnlich hohe Aktivität wie ungeträgerte Citrat-stabilisierte Pd-NP und ließen sich mit einem Magneten wieder aus der Reaktionslösung abtrennen.

Einen weiteren Schwerpunkt bildete die Charakterisierung unterschiedlicher Nanostrukturen mit einem Fokus auf die Transmissionselektronenmikroskopie. Über den

Rahmen dieser Arbeit hinaus zu erwähnen sind diesbezüglich Halbleiter-NP,^[182,183] auf Kohlenstoff geträgerte Pt-NP für die Formaldehyd-Konversion^[184] und selbsttragende Platin-basierte Elektrokatalysatoren.^[185–189]

In der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung der Produkte eines mikrobiologischen Verfahrens zur Rückgewinnung von Palladium ausführlich dokumentiert. Damit wurden partikuläre agglomerierte oder partiell aggregierte dispergierte Pd-Nanostrukturen erhalten, deren Struktur vermutlich Ursache für eine geringere Aktivität bei der Hydrodechlorierung von Hexachlorbenzol war. Mit zellfreien Kontrollversuchen konnte gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung der Reaktionslösung in Abwesenheit von Mikroorganismen genügte, um bei Zimmertemperatur ähnlich aggregierte Pd-Nanostrukturen zu erhalten. Rückblickend und auch vorausschauend erscheint die Pd-Reduktion mit Formiat als eine mögliche neue Synthesestrategie zur Herstellung, wobei bspw. Citrat zur Formstabilisierung der NP eingesetzt werden könnte.

Sowohl chemisch als auch mikrobiell synthetisierte Pd-Nanomaterialien ließen sich als Bausteine für selbsttragende Nanostrukturen verwenden. Mit wärme-induzierter Destabilisierung der Suspensionen konnten Hydro- bzw. Aerogele durch Selbstassemblierung erhalten werden. Diese wiesen kaum unterschiedliche strukturelle sowie elektrochemische Eigenschaften auf und verhielten sich bei der elektrochemischen Oxidation von Methanol ähnlich. Anhand der Variation von Temperatur und Konzentration der Pd-NP bei der Selbstassemblierung wurden tiefere Einblicke in deren Aggregationsverhalten gewonnen. Bis zu einer Temperatur von unterhalb 70 °C wurden Agglomerate beobachtet und erst ab dieser fand die Ausbildung von kovalenten Bindungen statt. Des Weiteren wurde die fraktale Dimension d_f verwendet, um strukturelle Veränderungen zu beurteilen. Demnach wurden weniger dichte Netzwerkstrukturen erhalten, je geringer die Ansatzkonzentration und desto höher die Temperatur bei der Destabilisierung gewählt wurde.

Insbesondere die Thematik der zum Schluß behandelten Aerogele hat Potential für zukünftige Forschungsarbeiten, da Edelmetall-basierte Katalysatormaterialien zur elektrochemischen Energiekonversion von Wasserstoff oder alternativ dazu bspw. Methanol in der Brennstoffzellentechnologie eine wichtige Rolle spielen. Durch Kontrolle von Struktur und Morphologie der Aerogele kann es gelingen, deren Effizienz und Langlebigkeit zu erhöhen, indem eine Balance zwischen Raumbedarf für Diffusionswege, einer hohen Oberfläche für Elektrodenprozesse und Stabilität in der Netzwerkarchitektur gefunden wird.

A. Kolloide, Aggregate, Gele & Co.

Die nachfolgend angegebenen Verweise beziehen sich auf die Gliederung im Dokument der IUPAC (Ref. 35) und sind mit einem Stern in der eckigen Klammer [*...] gekennzeichnet. Es wurde eine Unterteilung der Begrifflichkeiten zur Beschreibung von fluiden Systemen, Produkten der partikulären Zusammenlagerung und Prozessen die zu letzteren führen vorgenommen.

Fluide Systeme

- **Kolloid** [*2.6] ist ein Synonym für ein **kolloidales** System [*2.7]. Eine **kolloidale Dispersion** [*2.8] besteht aus einer kontinuierlichen Phase, dem Dispersionsmedium, und einer dispersen Phase deren Größe in mindestens einer Dimension etwa zwischen 1 nm und 1 μm liegt.¹
- **Sol** [*2.16] bezeichnet jedes flüssige kolloidale System mit zwei oder mehr Komponenten. Des Weiteren können **kolloidale Dispersion** [*2.8] und **Suspension** [*2.10] unterschieden werden, je nachdem ob sich die dispergierte Phase in einem beliebigen oder einem ausschließlich festen Aggregatzustand befindet.¹ Das **partikuläre Sol** [*2.16.2] enthält solide Partikel.

Produkte der partikulären Zusammenlagerung

- **Agglomerate** [*2.1] entstehen durch Zusammenlagerung per **Agglomeration** [*5.2] und werden durch schwache physikalische Wechselwirkungen zusammengehalten.²
- **Aggregate** [*2.3] entstehen durch Zusammenlagerung per **Aggregation** [*5.4], wobei chemische (u.a. kovalente) Bindungen zwischen den dispergierten Teilchen entstehen.²

¹Nähere Erläuterung und Beispiele für kolloidale Systeme siehe auch Tab. 2.7-5. in Ref. [39], S. 444.

²Im Bezug auf Polymere und in der Katalyse werden mitunter andere Definitionen verwendet.^[35]

- Ein **Netzwerk** [*4.1.21] ist eine weitverzweigte Struktur in der alle konstituierenden Einheiten miteinander und mit der makroskopischen Phasengrenze über viele Pfade verbunden sind.³ Die Zahl der Pfade steigt mit der durchschnittlichen Anzahl der interagierenden Baueinheiten und in einem **kovalenten Netzwerk** [*4.1.21.3.3] bestehen die Strukturpfade aus kovalenten Bindungen.
- Ein **Gel** [*3.1] ist (u.a.) ein kolloidales Netzwerk (...), dessen gesamtes Volumen mit einem Fluid ausgefüllt ist.³ Beim **Hydrogel** [*3.1.8] ist das Netzwerk mit Wasser und beim **Alcogel** [*3.1.2] mit einem oder der Mischung mehrerer Alkohole gefüllt. Ein **partikuläres Gel** [*3.1.12] besteht aus soliden Partikeln. Das **Aerogel** [*3.1.1] ist ein mikroporöser Feststoff dessen disperse Phase ein Gas ist und dagegen ist das **Xerogel** [*3.1.22] ein offenes Netzwerk, welches durch Entfernung aller **Quellmittel** [*3.9] aus einem Gel entstanden ist.

Prozesse

- **Koagulation** [*5.9] oder auch **Flockung** [*5.17] sind Synonyme für den reversiblen Prozess der **Agglomeration** [*5.2], wobei Präzipitate (sich absetzende **Agglomerate** [*2.1]) entstehen. **Peptisierung** [*5.28] oder auch **Entflockung** [*5.14] ist die Umkehrung der Koagulation [*5.9].
- Mit dem **Sol-Gel-Prozess** [*5.38] wird ein(e) Netzwerk(-struktur) aus flüssigem Präkursor erhalten. Dabei wird zuerst ein Sol und daraus ein Gel erhalten, welches in vielen Fällen schließlich getrocknet wird.

³Je nach Größe der Struktureinheiten werden die dimensionsspezifischen Abstufungen zwischen **Nano-...** (1 nm bis 100 nm), **Kolloid-...** (1 nm bis 1 µm) und einem **Mikro-...** (0,1 µm bis 100 µm) vorgeschlagen – siehe auch ... **Gel** [*3.1.10, *3.1.4 bzw. *3.1.9] und **Mikronetzwerk** [*4.1.21.3.7].

B. Experimentelle Methoden

Verwendete Chemikalien

Es wurde ausschließlich entionisiertes Wasser – MilliQ verwendet.

Chemikalie	Hersteller
1,3-Acetondicarbonsäure, techn. rein	Sigma-Aldrich
β -Aminopropyltriethoxysilan ($\geq 98\%$)	Sigma-Aldrich
<i>L</i> -Ascorbinsäure	Grüssing
Eisen(II)chlorid Tetrahydrat (99 %)	Grüssing
Eisen(II)sulfat Heptahydrat ($> 99\%$)	J.T.Baker
Eisen(III)chlorid Hexahydrat, <i>p.a.</i>	Merck
Gold(III)chlorid Trihydrat (99,9 %)	Aldrich
16961-25-4 Hexachloroplatinsäure Hexahydrat ($\geq 99.95\%$)	Sigma-Aldrich
Kaliumtetrachloropalladat (99,99 %)	Sigma-Aldrich
Methanol, <i>p.a.</i>	Fisher
<i>N</i> -Morpholinopropansulfonsäure Na-Salz ($\geq 99.5\%$)	Sigma Aldrich
Nafion, 0,05 Gew.-% in Ethanol	Sigma Aldrich
Natriumborhydrid ($\geq 96\%$)	Sigma Aldrich
<i>Tri</i> -Natriumcitrat Dihydrat (99 %)	Sigma-Aldrich
Natriumformiat ($\geq 99\%$)	Sigma-Aldrich
Oleylamin (80 – 90 %)	Acros
Palladiumacetylacetonat (99 %)	Aldrich
Palladiumchlorid (99,999 %)	Simga Aldrich / Alfa Aesar
Tetraethylorthosilicat ($\geq 98\%$)	Sigma-Aldrich
Wasserstoffperoxid 30 Gew.-% in Wasser	VWR
Zitronensäure (99 %)	Sigma-Aldrich

B.1. Synthesevorschriften

Synthese von Edelmetall-NP

Pd-NP-Synthese mit Natriumborhydrid : Zur Herstellung einer Suspension von Pd-NP nach HERRMANN^[137] wurden 476 ml entionisiertes Wasser in einem 1 l-Rundkolben vorgelegt und bis zum Siedepunkt erhitzt. Die Durchmischung wurde mit einem Magnetrührer realisiert. Zur köchelnden Lösung wurden nacheinander 24 ml einer 11,6 mM $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ -Lösung, 11 ml einer 1 gew.-%igen Trinatriumcitratlösung und weitere 5,5 ml dieser mit Natriumborhydrid versetzt hinzu gegeben. Letztere wurde durch Auflösen von 38 mg NaBH_4 in 50 ml eisgekühlter 1 gew.-%igen Trinatriumcitratlösung frisch hergestellt. Eine Glasspritze mit Verschluß wurde damit aufgezogen. Um diese Lösung anschließend möglichst schnell in das gerührte Reaktionsmedium zu überführen, wurde die aufgezogene Spritze verschlossen und unter Daumendruck auf den Spritzenkolben wieder geöffnet. Unter weiterem Rühren wurde die Lösung abkühlen gelassen und spritzengefiltert (PVDF; 0,22 μm).

Pd-NP-Synthese mit Natriumcitrat und Dicarboxyaceton : In Anlehnung an die Vorschrift von ZIEGLER *et al.*^[80] wurden 2,5 ml einer wässrigen 1,5 M Lösung des jeweiligen Edelmetall-Präkursors in 50 ml entionisiertem Wasser vorgelegt und bis zum Siedepunkt erhitzt. Als Reduktionsmittel wurde eine wässrige Lösung von *Tri*-Natriumcitrat Dihydrat (1 gew.-%) und Zitronensäure (0,05 gew.-%) in Portionen von je 2 ml hinzugegeben. Für Au-NP wurde Goldsäure - $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verwendet und 2 ml des Reduktionsmittels waren ausreichend um eine rötlichen Färbung zu beobachten. Eine farbliche Änderung zu dunkelbraun bis graubraun der Lösungen von H_2PdCl_4 oder H_2PtCl_6 zur Erzeugung von Pd- sowie Pt-Partikeln wurden erst nach Zugabe von zwei bzw. drei a 2 ml-Portionen der Citrat-Zitronensäure-Lösung beobachtet. Für die Herstellung von Au-NP (s. Abb. 2.3 c) wurde die inverse Methode^[66] angewandt: 50 ml entionisiertes Wasser wurden mit 1 ml einer 1 gew.-%igen Lösung *Tri*-Natriumcitrat Dihydrat wurden zuerst erhitzt. In der Siedehitze erfolgte die Zugabe von 250 μL Goldsäure (HAuCl_4 , 50 mM). Für die Herstellung von Nanopartikeln durch Reduktion mit Dicarboxyaceton wurden die gleichen Präkursor-Lösungen verwendet. Aus diesen wurde durch Verdünnung mit entionisiertem Wasser 0,2 mM Lösungen hergestellt von der 50 ml bis zum Siedepunkt erhitzt wurden. Als Reduktionsmittel wurden 73 mg Dicarboxyaceton in 10 ml einer eisgekühlten 0,1 M Natronlauge gelöst davon 1 ml in die siedende Reaktionslösung gegeben.

Keimvermitteltes Wachstum an Pd-NP : Zur Herstellung von großen Pd-NP nach der Vorlage von CHEN *et al.*^[79] wurden Citrat-stabilisierte Pd-NP eingesetzt. Die Wachstumslösung bestand aus 5 ml einer 2 mM $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ -Lösung und 0,5 ml einer 1 gew.-%-igen Lösung von *Tri*-Natriumcitrat Dihydrat. Dazu wurden 200 μL H_2O_2 unter Rühren gegeben. Danach wurden wahlweise 200, 100 oder 50 μL der Pd-Suspension von oben hinzugefügt, um Partikel mit unterschiedlicher - in dieser Reihenfolge zunehmender - Größe zu erhalten.

Nach der Methode von ZIEGLER^[80] wurde in einer anderen Reihenfolge verfahren: Citrat-stabilisierte Pd-NP wurden als Keimsuspension vorgelegt und auf ein Volumen von 20 ml verdünnt. Die Zugabe von je 10 ml Präkursor- und der Wachstumslösung erfolgte mittels einer peristaltischen Pumpe. Dazu wurden 5 ml Pd-Präkursor ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$, 11,8 mM) bzw. 1 gew.-%-ige Lösungen von Citrat- (*Tri*-Natriumcitrat Dihydrat, 2,5 ml) und *L*-Ascorbinsäure (1,25 ml) eingesetzt. Die Zugabe erfolgte unter Rühren bei Zimmertemperatur und dauerte etwa 45 Minuten. Danach wurde die Reaktionslösung erhitzt und für 30 Minuten in der Siedehitze gehalten. Die Kontrolle der Größe erfolgte durch unterschiedliche Volumina an Keimsuspension. Dabei wurden 3 ml oder 10 ml Suspension mit Pd-NP vorgelegt um NP mit einem größeren bzw. kleineren Durchmesser zu erhalten.

Oleylamin-stabilisierte Pd-NP: Die Synthese von Pd-NP in Oleylamin wurde nach der Vorschrift von SLANAC^[83] auf die eigenen Anforderungen angepasst: Die Rezeptur wurde einmal für die Herstellung reiner Pd-NP aus Palladium-(II)-acetylacetonat abgewandelt. Die Größe der Ansätze betrug je nach Bedarf 10 bis zu 180 ml abweichend von ursprünglich 30 ml Vorlagevolumen, wofür die Mengen durch einfache Skalierung ermittelt wurden. Für eine 10 ml Vorlage wurden 59 mg $\text{Pd}(\text{acac})_2$ in Oleylamin gelöst und in 12 Minuten auf 60 °C erhitzt. Dann erfolgte die Zugabe einer frisch zubereiteten Lösung von 43 mg NaBH_4 in 1 ml Oleylamin. Die Temperatur des Reaktionsgemischs wurde in 8 Minuten weiter auf 90 °C angehoben. Nach zehn Minuten wurde die Heizquelle abgeschaltet und ließ das schwarze Produkt auf Zimmertemperatur abkühlen. Die Aufarbeitung erfolgte mit Ethanol. Zuerst wurde davon etwa das doppelte des Ansatzvolumens ins Reaktionsgefäß gegeben und vermischt. In dreimaliger Wiederholung wurde das Produkt zentrifugiert, die Lösung abdekantiert und in Ethanol redispersiert, wobei das Volumen beibehalten wurde. Die ethanolische Suspension wurde über Nacht im Gefrierfach (−8 °C) gelagert und dann wiederum mit Ethanol aufgearbeitet.

Herstellung von Pd-Hydro- und Aerogelen

Die nachfolgende Vorschrift dient der Beschreibung der Standardprozedur zur Gelherstellung nach HERRMANN *et al.* (Ref. [137]) von der Abwandlungen vorgenommen wurden, die an entsprechender Stelle Erwähnung im Text finden. Zur Vorbereitung der Gelierung wurden bspw. 200 ml einer spritzengefilterten (PVDF; 0,22 μm) Pd-NP-Suspension wie folgt aufkonzentriert und gereinigt. Unter Verwendung von Zentrifugenfiltern (Sartorius, Vivaspin, MWCO 5000, 4000 rpm, 150 s) wurden wiederholt je 20 ml der Lösung zunächst auf ein Volumen von 5 ml eingengt und gesammelt. Im zweiten Schritt wurden 50 ml konzentrierte Suspension auf ein Volumen von letztendlich 6 ml aufkonzentriert. Dieses Konzentrat wurde mit etwa der achtfachen Menge an Wasser ebenfalls in den Zentrifugenfiltern gewaschen und abschließend wiederum spritzengefiltert (PVDF; 0,22 μm).

Die Gelierung erfolgte indem Volumina der konzentrierten Suspension in Glasphiolen gegeben und diese mit fest verschlossen im Wärmeschrank bei 70 °C behandelt wurden. Nach zwei Tagen wurden Hydrogele erhalten, deren Volumen etwa ein Viertel der zuvor zugegebenen Suspension betrug. Zur Herstellung von Aerogel-Monolithen wurden die in Tabelle B.1 aufgeführten Gefäße verwendet.

Tabelle B.1.: Abmessungen der Gefäße mit gradem Rand zur Herstellung von zylindrischen Aerogel-Monolithen

Bezeichnung	Nennvolumen	Abmessung	Innendurchmesser
FBG-G (groß)	4 ml	44,6 x 14,75	12,7 mm
FBG-M (mittel)	2 ml	-	9,7 mm
FBG-K (klein)	1 ml	40 x 8,2	6,45 mm

Zur Präparation von Aerogelen wurde über einen Zeitraum von einer Woche ein Lösungsmittelaustausch gegen Aceton vollzogen. Dazu wurde die überstehende Lösung abdekantiert und wieder mit Aceton aufgefüllt. Diese Prozedur wurde etwa zweimal am Tag und insgesamt mindestens zehnmal durchgeführt. Die überkritische Trocknung in CO₂ erfolgte direkt nach Abschluss des Lösungsmittelaustausch. Die Proben wurden dazu in Aceton in den Autoklaven überführt, mehrmals mit flüssigem CO₂ gespült und über Nacht in überkritischem CO₂ getrocknet.

Herstellung von mikrobiellem Pd

Protokoll I - mPd-1 : Für die Kultivierung¹ wurde jeweils ein Volumen von 2 ml der Zell-Suspensionen mit *S. oneidensis* MR-1 in sterile und mit N₂-Gas gespülte Serumflaschen (60 ml) gegeben. Als Vorlage befand sich darin eine Wachstumsmedium für die anaerobe Kultivierung (3 g/l Fleischextrakt, 5 g/L Universal Pepton). Des weiteren wurde Natriumfumarat mit einer Zielkonzentration von 5 mmol/l hinzu gegeben. Nach 5 Tagen Inkubationszeit bei 25 °C , wurden aus Maßlösungen Natriumtetrachloropalladat - Na₂PdCl₄ (finale Konzentration 1 mmol/l) und Natriumformiat (finale Konzentration 10 mmol/l) für die Bioereduktion dazu gegeben. Nach weiteren 48 Stunden wurden weitere Portionen an Na₂PdCl₄ (finale Konzentration 2 mmol/l) und Natriumformiat (finale Konzentration 10 mmol/l) appliziert. Es wurden bei allen Versuchen Doppelpräparate angefertigt.

Protokoll II - mPd-2 und -3 : Für die Gewinnung von mikrobiellem Pd in MOPS-Puffer wurde sich an der Veröffentlichung von BUNGE *et al.* orientiert.^[125] Die anaerobe Kultivierung¹ der *S. oneidensis* MR-1 erfolgte in einem Wachstumsmedium (3 g/l Fleischextrakt, 5 g/L Universal Pepton) für 18 Stunden bei 25 °C . Anschließend wurde die Zellkultur mit Zentrifugation (3300g for 35 Minuten) geerntet und mit MOPS-Puffer gewaschen (pH 7, 20 mmol/l, entgast mit N₂-Gas). 30 ml der Suspension wurden in sterile mit N₂-Gas gespülte Serumflaschen (100 ml) überführt und die optische Dichte OD₆₆₀ wurde auf einen Wert von 0,2 oder 0,5 eingestellt. Für die Bioereduktion wurden den Zell-Suspensionen aus Maßlösungen Natriumtetrachloropalladat - Na₂PdCl₄ (finale Konzentration 3,4 mmol/l) und Natriumformiat (finale Konzentration 2,5 mmol/l) hinzu gegeben. Anschließend wurden die Proben für 24 Stunden unter Lichtausschluss bei 25 °C mit Schütteln inkubiert. Ebenfalls wurden Versuche mit der halb so hohen Konzentrationen an Natriumtetrachloropalladat - Na₂PdCl₄ (finale Konzentration 1,7 mmol/l) und Natriumformiat (finale Konzentration 1,25 mmol/l) durchgeführt. Der nominelle Gehalt an Palladium betrug 360 oder 180 mg/l. bei einer finalen Konzentration an Natriumtetrachloropalladat - Na₂PdCl₄ von 3,4 bzw. 1,7 mmol/l.

Kontrollversuche zur mPd-Synthese Kontrollversuche (mPd-K) zur Reduktion von Pd(II)-ionen mit Natriumformiat in MOPS-Puffer wurden nach der Vorschrift von

¹Die Durchführung oblag Michael Schlüter an der JLU Gießen - Justus Liebig Universität Gießen, Institut für Angewandte Mikrobiologie, Heinrich-Buff-Ring 26, 35392 Gießen

BUNGE *et al.* ohne Mikroorganismen angesetzt.^[125] Dem Ausgangsversuch nach der Originalrezeptur entsprach die Zusammensetzung der Probe **mPd-K1**. Bei weiteren Versuchen wurden sowohl der Pd-Präkursor (2), der pH-Wert (3, 4) als auch die Gehalte an Na-Formiat oder MOPS-Puffer (5 bis 8) variiert, wie es in Tabelle B.2 aufgeführt ist.

Tabelle B.2.: Kontrollversuche zur mikrobiellen Pd-Herstellung. Zusammensetzung mit Variation der Parameter Pd-Präkursor, Gehalte an MOPS-Puffer bzw. Formiat und pH-Wert nach der Grundrezeptur von BUNGE *et al.*^[125]

Probe	Pd-Päkursor	MOPS-Puffer	Na-Formiat	pH-Wert
mPd-K-	c=3,4 mM	c [mmol/l]	c [mmol/l]	
1	Na ₂ PdCl ₄	25	18	7,3
2	H ₂ PdCl ₄	25	18	7,3
3	Na ₂ PdCl ₄	25	18	5,7
4	Na ₂ PdCl ₄	25	18	8,6
5	Na ₂ PdCl ₄	25	14	7,3
6	Na ₂ PdCl ₄	30	18	7,3
7	Na ₂ PdCl ₄	25	12	7,3
8	Na ₂ PdCl ₄	38	18	7,3

Die Herstellung unterschiedlicher Pd-Präkursoren erfolgte, indem PdCl₂ mit zwei molaren Äquivalenten Natriumchlorid oder Salzsäure in Wasser gelöst wurden, um jeweils den Tetrachlorokomplex des Palladium [PdCl₄]²⁻ zu bilden (**mPd-K-1** bzw. **-2**). Die Änsätze wurden hergestellt, indem 11,6 mM Lösungen der Präkursoren vorgelegt und 0,1 M Mäflösungen von Natriumformiat sowie MOPS-Puffer hinzugegeben wurden. Der pH-Wert wurde sowohl ins saure als auch ins alkalische Milieu durch Zugabe von HCl bzw. NaOH eingestellt (**mPd-K-3** bzw. **-4**). Des Weiteren wurden die Gehalte an Formiat verringert (**mPd-K-5** bzw. **-7**) oder des MOPS-Puffer erhöht (**mPd-K-6** bzw. **-8**). Vor dem Schütteln über Nacht, wurde versucht den Sauerstoff mit einem Stickstoffgasstrom auszutreiben und die Phiolen gasdicht mit einem Schraubverschluss verschlossen. Nach dem Schütteln wurden die Lösungen stehen gelassen und weiter beobachtet.

Details zur SAED an mPd-2

Tabelle B.3.: Details zur Auswertung der SAED an mikrobiellen Pd-Proben zu Abb. 3.8: Netzebenenabstand d und röntgenographische Referenzdaten mit den MILLERSchen Indizes $[hkl]$.

mPd-2a	mPd-2b	Pd - C5-681		PdH - C18-951		PdO - C6-515	
d in Å	d in Å	d in Å	$[hkl]$	d in Å	$[hkl]$	d in Å	$[hkl]$
2,248	2,334	2,246	111	2,320	111	2,153	110
1,963	2,058	1,945	200	2,010	200		
1,641						1,674	112
1,387	1,443	1,376	220	1,421	220		
1,250	1,233			1,212	311	1,335	004
1,179	1,179	1,173	311	1,161	222		
1,135		1,123	222	0,922	331	1,133	114
0,957	0,971	0,972	400	0,899	420	0,962	310
0,915		0,892	331	0,821	422	0,905	312

Herstellung von Magnetit-NP

Entionisiertes Wasser und alle verwendeten Maßlösungen wurden vor der Verwendung durch Einleiten eines Stickstoffgasstroms behandelt um gelösten Sauerstoff auszutreiben. Die Reaktionslösungen wurden unter dynamischer Stickstoffgasatmosphäre mechanisch gerührt um magnetische Effekte durch Magnetrührstäbe und -rührwerke präventiv zu vermeiden. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte in der Regel durch wiederholtes Zentrifugieren, Abdekantieren und Redispergieren im jeweils angegebenen Lösungsmittel. Die magnetischen Eigenschaften wurden an allen Proben getestet indem ein Rührfischfänger oder ein Magnet an das Reaktionsgefäß gehalten wurde.

Darstellung von Magnetit Nanopartikeln : Für die Synthese von Magnetit-NP nach der Vorschrift von THIEMIG^[158] wurden im Reaktionsgefäß 2,35 g FeCl_3 und 1,43 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit dem Verhältnis $\text{Fe}(+\text{III})$ zu $\text{Fe}(+\text{II})$ von 2:1 vorgelegt und in 40 ml entionisiertem Wasser gelöst. Nach 30 Minuten Rühren wurde die Lösung auf 85 °C erhitzt und 50 ml Natronlauge (Maßlösung 1,5 M) hinzu gegeben. Nach weiteren

30 Minuten wurden 1 g Zitronensäure gelöst in 2 ml Natronlauge hinzu gegeben und wiederum mit etwa 4 ml der Natronlauge ein pH-Wert von 11 eingestellt. Abschließend wurde die Lösung bei 95 °C für 90 Minuten lang erhitzt und bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit entionisiertem Wasser aufgearbeitet.

Folgende Anpassungen der Vorschrift von THIEMIG^[158] wurden vorgenommen, um verdünnte Magnetit-Suspensionen zu erhalten: Die Einwaage der Eisensalze FeCl_3 und $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ betrug 0,143 g bzw. 0,087 g. Als Maßlösung wurde eine 0,1 M Natronlauge verwendet und darin für den zweiten Schritt 0,066 g Zitronensäure gelöst. Die oben beschriebene Verfahrensweise bzgl. der eingesetzten Volumina, Temperaturführung sowie pH-Kontrolle wurde beibehalten.

Magnetit-NP ohne Stabilisator für eine nachträgliche Modifikation wurden dargestellt indem 2,9 mmol FeCl_3 (0,470 g) und 1,2 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,333 g) für eine Stunde in 10 ml Natronlauge (1 M) bei Zimmertemperatur gerührt wurden. Das schwarze Produkt wurde dreimal mit entionisiertem Wasser aufgearbeitet und anschließend in 40 ml entionisiertem Wasser redispersiert. Das erhaltene Sols wurde mit 0,5 mmol NaOH versetzt wurden und bei Zimmertemperatur für eine Stunde gerührt. Das Produkt wurde wässrig und mit Ethanol aufgearbeitet und abschließend bei 60 °C an Luft in einem Wärmeschrank getrocknet.

Kombination von Pd- und Magnetit-NP

Co-Assemblierung – Pd-Mag-1: Von bereits hergestellten Pd- und Magnetit-NP wurde 1 ml des Konzentrats einer Citrat-stabilisierten Pd-NP-Suspension (50-fach mit Zentrifugenfiltration) und etwa 0,8 g gewaschene Magnetit-NP in 1 ml entionisiertem Wasser dispergiert vermengt. Die Mischung wurde in einem geschlossenen Gefäß für etwa zwei Tage in einen Wärmeschrank bei 45 °C stehen gelassen. Ein dunkel erscheinender voluminöser Bodensatz wurde als Produkt erhalten.

Für die Kombination in einer Silica-Schale – Pd-Mag-2: wurden 12,5 ml einer Pd-NP-Suspension mit 1 mg Magnetit-NP vermischt. Dazu wurden 37,5 ml Isopropanol und 0,5 ml Ammoniumhydroxidlösung (25 %-ig) gegeben. Als Silicat-Präkursor wurden 250 μL Tetraethoxysilan (TEOS) hinzugefügt. Nach Rühren über Nacht wurde das erhaltene schwarzbraune Produkt mit Ethanol aufgearbeitet.

Tabelle B.4.: Ergebnisse der TEM-EDX-Analyse unterschiedlicher Probenstellen am Beispiel eines Pd-Magnetit Co-Assemblats. Auswertung der K-Linie von Fe und der L-Linie des Pd.

Probenstelle	Fe [At.-%]	Pd [At.-%]
1	52,3	47,7
2	26,6	73,4
3	64,9	35,1

Tabelle B.5.: Ergebnisse der Gehaltsbestimmung per ICP-OES-Analytik von magnetisch aktiven und inaktiven Feststoffanteilen und der verbleibenden Lösungen zum Test der Magnetoseparation am Beispiel eines Pd-Magnetit Co-Assemblats.

Analyt	rel. Pd-Gehalt [At.-%]	rel. Fe-Gehalt [At.-%]
Ausgangsmaterial	0,14	0,85
Lsg. ü. Ausgangsmaterial	0,09	0,91
1. Schritt - magn. FS	0,15	0,85
1. Schritt - Lsg.	-	-
1. Schritt - nichtmagn. FS	0,05	0,95
2. Schritt - Lsg.	0,06	0,94

APTES-Modifikation von Magnetit

Die Funktionalisierung mit dem Aminosilan APTES wurde an Stabilisator-freiem Magnetit durchgeführt: Die Eisensalze $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 g; 3,6 mmol) und $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 5 ml Ammoniumhydroxidlösung (25 %-ig) gelöst und unter Stickstoff als Schutzgas für 30 Minuten auf 85 °C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte je zweimal mit entionisiertem Wasser und anschließend einer Kochsalzlösung (0,02 M). Das Produkt wurde zu einer wässrigen Suspension mit einem Volumen von 50 ml redispergiert.

Für die Funktionalisierung mit APTES wurde der gesamte Ansatz weiter verwendet und mit 50 ml Ethanol aufgefüllt. Nach Zugabe von 2 ml 3-Aminopropyltriethoxysilan wurde die Reaktionslösung unter Stickstoffgas für 4 Stunden bei 40 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte mit Ethanol und anschließend wurde das Produkt getrocknet.

Abscheidung von Pd an Magnetit-NP

Abscheidung von Pd an Magnetit – Pd-Mag-3-1: 100 mg Citrat-stabilisierte Magnetit-NP wurden in 7,5 ml entionisiertem Wasser und 7,5 ml einer wässrigen Pd-Präkursorlösung (0,102 g K_2PdCl_4 in 25 ml) dispergiert und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte mit entionisiertem Wasser sowie Aceton und anschließender Trocknung an Luft. Das mit Pd-Präkursor imprägnierte Magnetit (50 mg) wurde in 7 ml entionisiertem Wasser dispergiert und 20 mg Natriumborhydrid versetzt. Nach circa einer Stunde Reaktionszeit bei Zimmertemperatur wurde das Produkt wie oben beschrieben aufgearbeitet und getrocknet.

Wachstum von Pd an Magnetit – Pd-Mag-3-2: Etwa 30 mg Magnetit-NP wurden in 25 ml entionisiertem Wasser dispergiert. Dazu wurden 2,57 ml Pd-Präkursor (11,66 mM $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$) und 0,5 ml der Wachstumslösung (1 Gew.-% Natriumcitrat; 1,25 Gew.-% *L*-Ascorbinsäure) gegeben und die Lösung unter Rühren für 30 Minuten am Siedepunkt erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte mit entionisiertem Wasser.

Direkte Pd-Abscheidung an APTES-Magnetit – Pd-Mag-4-1: Der gesamte Ansatz v. o. wurde nach der Aufbereitung ohne Trocknung in 60 ml entionisiertem Wasser redispersiert und 40 ml Natriumcitratlösung (10 Gew.-%) dazu gegeben. Die Suspensionen wurden in der Siedehitze mit K_2PdCl_4 (Maßlösung mit 0,133 g je ml entionisiertem Wasser) und NaBH_4 (20 mg je 5 ml; frisch hergestellt) versetzt. Für einen Ansatz mit niedriger (hoher) Konzentration wurden zu 50 ml (5 ml) Magnetit-Suspension mit 16,1 μL (161 μL) Palladiumpräkursor und 11 μL (110 μL) der Lösung des Reduktionsmittels eingesetzt (vgl. Abb. 4.10 auf S. 88). Die Aufarbeitung erfolgte wie oben und das Produkt wurde anschließend getrocknet.

Zweistufige Pd-Abscheidung an APTES-Magnetit – Pd-Mag-4-2: Für die Abscheidung von Pd an APTES-funktionalisiertem Magnetit wurde eine zweistufige Vorgehensweise angewendet: Dazu wurden 100 mg Fe_3O_4 -APTES zu 7,5 ml einer wässrigen Lösung von K_2PdCl_4 (Maßlösung mit 0,1022 g je 25 ml entionisiertem Wasser) gegeben und nach Zugabe von etwa 30 mg NaBH_4 für eine Stunde in der Siedehitze behandelt. Die Aufarbeitung erfolgte mit Wasser sowie Aceton und das Produkt wurde getrocknet. Zum Aufwachsen von weiterem Pd wurden 5 mg des oben erhaltenen Produkts mit 0,045 ml der K_2PdCl_4 -Maßlösung und 0,5 ml einer Wachstumslösung (1 Gew.-% Natriumcitrat und 1,25 Gew.-% *L*-Ascorbinsäure versetzt. Nach Zuga-

be aller Reagenzien wurde die Mischung für 30 Minuten am Siedepunkt erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben und das Produkt wurde anschließend getrocknet.

Silica-Sphären mit Magnetit-Kern

Herstellung der Silica-Sphären mit Magnetit-Kern: Getrocknete Magnetit-NP (40 mg), hergestellt nach der angepassten Vorschrift nach THIEMIG, wurden dazu in 0,5 M Natriumcitratlösung bei mittlerer Temperatur für eine Stunde gerührt. Das Zentrifugat wurde in 10 ml entionisiertem Wasser redispersiert mit 30 ml Ethanol sowie 3 ml Ammoniumhydroxidlösung (25 %) versetzt und die Mischung für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Danach wurden 60 µL Tetraethoxysilan (TEOS) in 5 ml Ethanol hinzugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurden 0,9 ml APTES hinzugegeben und für weitere 6 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte mit Wasser sowie Aceton und das Produkt wurde an Luft getrocknet.

Die Erzeugung von Pd an der Oberfläche von Silica-Sphären – Pd-Mag-5: erfolgte mit leichter Abwandlung zu der Vorschrift an APTES-funktionalisiertem Magnetit: Dazu wurden 100 mg des Magnetit-Silica-Komposits zu 7,5 ml einer wässrigen Lösung von K_2PdCl_4 (0,1022 g in 25 ml) gegeben. Nach circa 6 Stunden wurden etwa 30 mg NaBH_4 zugegeben und die Lösung abschließend für eine Stunde in der Siedehitze behandelt. Die Aufarbeitung erfolgte mit Wasser sowie Aceton und das Produkt wurde an Luft getrocknet.

Zusammensetzung von Pd-Magnetit-Katalysatoren

Tabelle B.6.: Pd-Gehalte von verschiedenen Pd-Magnetit-Katalysatoren, deren Eignung zur Dechlorierung von Hexachlorbenzol getestet wurde.

Probe/ Herstellung	rel. Pd-Gehalt Gew.-%
Pd-Mag-4-1 / direkte Reduktion	4,41
Pd-Mag-4-2 / keimv. Wachstum	4,24
Pd-Mag-5 / Silica-Sphären	14,23

B.2. Charakterisierungsmethoden

Recherche zur Charakterisierung von mikrobiellem Pd

Tabelle B.7.: Übersicht zu Untersuchungen der dissimilatorischen Reduktion an *Shewanella oneidensis* und anderen Mikroorganismen hinsichtlich der verwendeten Charakterisierungsmethoden

Ref.	TEM	XRD	XPS	EDX	Anwendung
DE WINDT ^[98]	+	+			PCB-Dechlorierung
DE WINDT ^[134]	+				PCB-Dechlorierung
DE CORTE ^[126]	+				<i>p</i> -Nitrophenol-Reduktion
CREAMER ^[119]	+				Cr(IV)-Red., Hydrierung
BUNGE ^[125]	+		+		Wasserstoffproduktion
SØBJERG ^[101]	+				C-C-Kupplungsreaktionen
LLOYD ^[102]	+	+		+	C-C-Kupplungsreaktionen
BENNETT ^[124]	+				Hydrierung
CREAMER ^[95]	+				PGM-Rückgewinnung
YONG ^[123]	+				PGM-Rückgewinnung
BAXTER-PLANT ^[107]	+				PCB-Dechlorierung
MIKHEENKO ^[128]	+				Pd-Rückgewinnung
LENGKE ^[117]	+	+	+	+	Pd-NP Synthese
SCHLÜTER ^[111]	+				PCDD-Dechlorierung
In dieser Arbeit	+	+	+	+	HCB-Dechlorierung

Elektronenmikroskopie

Präparate für die Transmissionselektronenmikroskopie – TEM wurden durch Auftropfen der flüssigen Probelösungen auf befilmte Kupfernetzchen präpariert. Suspensionen wurden gegebenenfalls verdünnt und feste Proben wurden in entionisiertem Wasser oder einer Mischung mit Isopropanol im Ultraschallbad dispergiert.

Zur Kontrastverstärkung für organische Bestandteile – *Staining* nach FLORIS *et al.* wurden TEM-Präparate mit einer 0,1 gew.-%-igen Lösung von Wolframatophosphorsäure behandelt. Dazu wurde ein Tropfen des *Staining*-Reagenz auf das bereits

mit Probe präparierte TEM-Netzchen gegeben und nach ungefähr 5 Minuten mit entionisiertem Wasser abgespült. Die Präparation nach der Vorschrift von ABBOUD *et al.* wurden am MPI-CBG, Dresden (Tobias Fürstenhaupt u. Weihua Leng) in Auftrag gegeben.^[61] Dabei wurden mPd-2-Proben eingebettet, sektioniert und mit *Staining* für die TEM präpariert. Frisch hergestellte Proben wurden in HEPES-Puffer überführt, mit Glutaraldehyd fixiert und nach Zusatz von Gelatine mit Ethanol entwässert. Die Einbettung erfolgte in ein Epoxy-Resin aus dessen Block die Dünnschnitte mit einem Ultramikrotom angefertigt wurden. Die Sektionen wurden zur Kontrastverstärkung mit Uranylacetat und zusätzlich mit Osmiumtetroxid behandelt.

TEM-Untersuchungen erfolgten überwiegend an einem Tecnai T20 (FEI, 200 kV) mit LaB₆-Kathode und einem EDX-Detektor (INCA - Oxford Instruments). Weitere Untersuchungen wurden an den Mikroskopen Libra 120 (ZEISS, 120 kV), Libra 200 (ZEISS, 200 kV) oder einem Joel-TEM (80 kV) durchgeführt. Die HR-TEM-Charakterisierung wurde an einem Tecnai T30 mit (FEI, 300 kV) mit einer Feldemissionskathode ohne C_s-Korrektur realisiert.

Für die Charakterisierung mit Rasterelektronenmikroskopie – REM wurden Probenstücke oder Pulver auf Aluminiumhaltern mit einem Kohleklebepad präpariert. Die Untersuchungen erfolgten an einem DSM982 Gemini (Zeiss) mit einem EDX-Detektor.

Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Aufnahme von Pulver-Röntgendiffraktogrammen erfolgte an einem Diffraktometer D2 PHASER (Bruker) aufgenommen. Dazu wurde Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) und ein LYNXEYETM Detektor in Bragg-Bretano-Anordnung verwendet.

Dynamische Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuung und Ermittlung des ζ -Potential erfolgten an Gerät Delsa NanoCare (Beckmann & Coulter) in Quarzglasküvetten (10 mm) bzw. einer Durchflussszelle. Suspensionen wurden dazu vorher mit Spritzenfiltern (PVDF, 0,22 μm oder 0,45 μm) gereinigt und gegebenenfalls mit entionisiertem Wasser verdünnt.

Infrarot-Spektroskopie

IR-Spektren von Pulver und Suspensionen wurden an einem FTIR-ATR Spektrometer Nicolet 8700 (Thermo Scientific) sowie von gepressten Kaliumbromid-Tabletten

an einem FTIR-Spektrometer (Bruker, IFS 66) in der Analytischen Chemie aufgenommen.

Optische Emissionsspektroskopie - ICP-OES

Für einen sauren Probenaufschluß wurde frisch hergestelltes Königswasser, eine Mischung von Salz- und Salpetersäure mit dem Volumenverhältnis von drei zu eins, verwendet. Bei Feststoffen wurde jeweils eine Spatelspitze in ein Probenröhrchen gegeben und von NP-Suspensionen mit einer zu erwartenden relativ hohen Konzentration des Analyten etwa 10 bis 20 Mikroliter. Bei verdünnten Lösungen wie bspw. einem Permeat der Ultrafiltration wurden ein bis mehrere Milliliter vorgelegt. Eine entsprechendes Volumen an Königswasser wurde hinzu pipettiert, um am Ende durch Verdünnung 5 mL bis 15 mL Probe mit drei vom Hundert Volumenanteilen der Säuremischung zu erhalten. Die Zugabe der Säure dient neben dem Aufschluss von festen Probenbestandteilen auch der Einstellung eines Grundsatzgehaltes, da bei der ICP-OES unterschiedlich hohe Chloridgehalte verschieden stark stören und praktisch bereits eine Kalibrierung mit einem entsprechenden Anteil an Königswasser vorgenommen wurde. Die Messungen wurden an einem optischen Emissionsspektrometer Optima 7000 DV (Perkin-Elmer) durchgeführt.

Hydrodechlorinierung von Hexachlorbenzol

Die katalytische Aktivität von verschiedenen betrachteten Pd-Fraktionen sowie Magnetit-Pd-Komposita wurde anhand der Dechlorinierung von Hexachlorbenzol (HCB) unter reduktiven Reaktionsbedingungen. Die dazu benötigten Versuche, Analysen und Auswertungen wurden unter der Leitung von Leonard Böhm² an der JLU Gießen unternommen. Die verschiedenen Fraktionen wurden dazu in einer *Tri*-Natriumcitrat-Lösung (0.01 mmol/l) stabilisiert, insofern nicht schon in einer solchen vorlagen, und vor der Katalyse mit eingeleitetem Wasserstoffgas aktiviert. Je 10 ml der aktivierten Suspensionen mit einem Pd-Gehalt von 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ bis 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ wurden mit 3 mg L^{-1} HCB in einem Handschuhkasten mit N₂/CO₂-Atmosphäre versetzt. Anschließend wurden die geschlossenen Röhrchen auf einem Horizontalschüttler positioniert. Nach einer festgelegten Zeit von einer bis 60 Minuten wurde die Dehalogenierungsreaktion durch Vergiftung des Katalysators mit Na₂S abgebrochen. Verbliebenes HCB wur-

²Justus Liebig Universität Gießen, Institute für Bodenkunde und Bodenkonservierung, Heinrich-Buff-Ring 26, 35392 Gießen

de aus den Reaktionsgefäßen mit *Headspace*-Festphasen-Mikroextraktion (*solid phase microextraction*, HS-SPME) mit einer Faser (PDMS/DVB; 65 µm) extrahiert.^[190] Die extrahierten Menge wurde thermisch von der Faser im Injektor des GC/MS-Systems desorbiert.^[111] Die katalytische Aktivität wurde aus dem Abbau des HCB mit zunehmender Reaktionszeit nach Gleichung (B.1) berechnet. Die maximale Aktivität wurde im Zeitraum von 3 bis 12 Minuten Laufzeit der Dehalogenierungsreaktion bestimmt.

$$A_{Pd,i} = \frac{V_{Wasser}}{m_{Pd}\tau_{1/2}} = \frac{\ln(c_{t1}/c_{t2})}{\ln 2 c_{Pd}(t_2 - t_1)} \quad (B.1)$$

Vibrationsmagnetometrie

Mit Vibrationsmagnetometrie wurden Messungen zur Bestimmung der Magnetisierungskurve von getrockneten Magnetit-NP nach THIEMIG durchgeführt. Die Versuche wurden von Julia Linke an der TU Dresden, Professur für Magnetofluidynamik, Mess- und Automatisierungstechnik durchgeführt. Etwa 60 mg der Magnetit-NP wurden in den verschließbaren Probenhalter eingewogen und dieser im Messgerät (Lakeshore 7400 (Rev. A) mit Software Ideas-VSM Version 3.8.0) eingespannt. Bei der Messung vibrierte der Probenhalter mit einer konstanten Frequenz und das magnetische Moment wurde in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten Magnetfeldes registriert. Aus den Messdaten wurde die Anfangssuszeptibilität χ_{in} und die Sättigungsmagnetisierung M_S ermittelt. Die Volumenkonzentration ϕ der Partikel ergab sich nach Gleichung (B.2) aus dem Verhältnis der Sättigungs- zur Spontanmagnetisierung des Magnetit M_0 . Die Berechnung des mittleren Partikeldurchmessers erfolgte nach Gleichung (B.3) mit der BOLTZMANN-Konstante k_B bei einer Temperatur T von 293 K.

$$\phi = \frac{M_S}{M_0} \quad (B.2)$$

$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot \chi_{in} \cdot k_b \cdot T}{\mu_0 \cdot \pi \cdot \phi \cdot M_0^2}} \quad (B.3)$$

Spontane Magnetisierung von Magnetit: $M_0 = 4,5 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$

magnetische Feldkonstante: $\mu_0 = 4\pi \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1} = 1,256\,637 \times 10^{-6} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$

B.3. Elektrochemische Untersuchungen an Aerogel-Elektroden

Der Aufbau der elektrochemischen Zellen entsprach einer konventionellen Drei-Elektroden-Anordnung bestehend aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode. Als Arbeitselektroden wurden Katalysator-Filme auf Glaskohlenstoff ($d = 3\text{ mm}$, – Stabelektroden mit PTFE-Schaft) präpariert. Alle verwendeten Gegenelektroden waren aus Platin in Form eines Netzes oder Bleches, dessen Fläche mindestens das dreifache der der Arbeitselektrode betrug. Kalomel- (SCE; $0,242\text{ V}$ vs. SHE) oder Silber-Silberchlorid-Elektroden ($\text{Ag}|\text{AgCl}$; $0,197\text{ V}$ vs. SHE), jeweils in gesättigter Kaliumchloridlösung, wurden als Referenzelektroden verwendet. Die Referenzelektroden wurden selbstgefertigte gebogene Glaspipetten als LUGGIN-Kapillaren (Öffnungsdurchmesser ca. 1 mm) eingesetzt. Die Spitze der LUGGIN-Kapillare möglichst nah auf einen Abstand von 3 mm bis 5 mm an die Arbeitselektrode herangeführt wurde.

Alle Elektrolyte wurden vor den elektrochemischen Experimenten mit Stickstoff-Gas gespült um gelösten Sauerstoff auszutreiben. Während der Untersuchungen wurde der Stickstoff-Gasstrom über den Elektrolyt geleitet, um Diffusion des Sauerstoffes aus der Luft zu vermeiden. Die elektrochemischen Experimente wurden mit Potentiostaten vom Typ PAR 263A (EG&G Princeton Applied Research) und Autolab PG-STAT 128N (Metrohm) durchgeführt.

Elektrodenherstellung: Glaskohlenstoffelektroden wurden vor der Verwendung auf einem Poliertuch mit einer Diamantsuspension (Buehler; Micropolish, $0,4\text{ }\mu\text{m}$) nass poliert und gründlich mit Wasser und Ethanol abgespült. Der Durchtrittswiderstand der Elektroden wurde in einer Blutlaugensalzlösung ($0,1\text{ M Fe(CN)}_6$) überprüft, ob die Differenz der Halbstufenpotentiale zwischen Oxidations- und Reduktionspeak des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ weniger als 70 mV betrug.

Zur Herstellung der Tinten mit einem Edelmetallgehalt von 1 mg L^{-1} wurde eine entsprechende Menge des Katalysators eingewogen und in entionisiertem Wasser dispergiert. Dies geschah mit einem Sonifizierstab bei 10% Leistung und einer Sekunde Pulsdauer in einem Intervall von zehn Sekunden sowie Kühlung mit einem untergestellten Wassereisbad. Je Elektrode wurden $5\text{ }\mu\text{L}$ Tinte auf den Glaskohlenstoff und nach Eintrocknen $5\text{ }\mu\text{L}$ einer ethanolischen Nafion-Lösung (0,05 Gew.-%) darauf gegeben und die Trockne abgewartet. So präparierte Elektroden wurden mit einem Tropfen MilliQ versehen und mit einem Becherglas bis zur Verwendung abgedeckt.

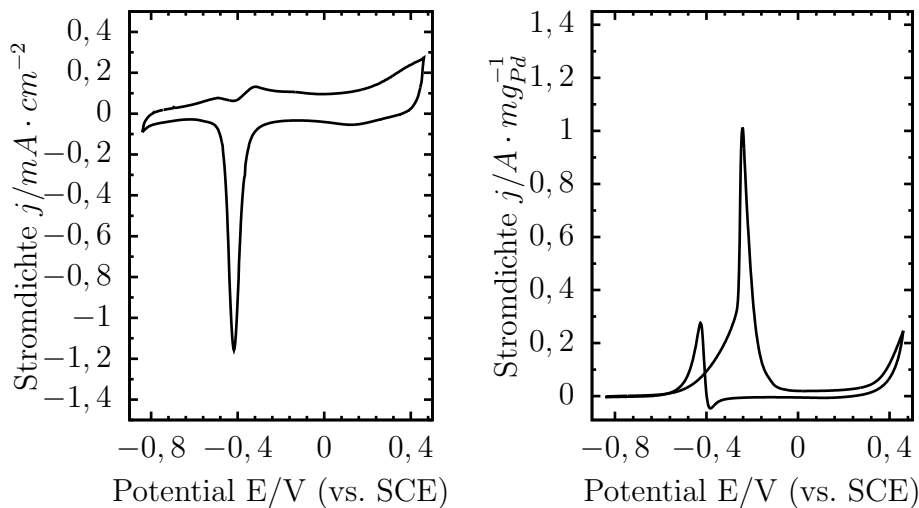


Abbildung B.1.: Cyclovoltammetrische Untersuchungen an Elektrodenfilm eines Pd-Aerogel zur Aktivierung sowie Ermittlung der elektrochemisch aktiven Oberfläche aufgenommen in 1 M KOH, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV s^{-1} (links) und mit Zugabe von 1 M Methanol (rechts)

Die elektrochemische Aktivierung der Elektroden erfolgte in einem Elektrolyt aus verdünnter Kaliumhydroxidlösung (1 M). Dazu wurde das Potential in einem Bereich von $-0,84 \text{ V}$ bis $0,46 \text{ V}$ (vs. SCE) für 10 Zyklen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} hin und hergefahren.

Die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche erfolgte von jeder Elektrode nach der Aktivierung. In 1 M KOH wurden drei Zyklovoltamogramme in einem Potentialbereich von $-0,84 \text{ V}$ bis $0,46 \text{ V}$ (vs. SCE) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} aufgenommen. Zur Auswertung wurde aus dem Integral des Reduktionspeaks des PdO mit dem Maximum im Bereich von $0,42 \text{ V}$ bis $0,43 \text{ V}$ die entsprechende Ladungsmenge bestimmt und die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) nach Gleichung (B.4) mit dem Ladungskoeffizienten $S = 0,00042 \text{ C cm}^{-2}$ ermittelt.^[177–179]

$$ECSA = \frac{Q}{S \cdot L_{Pd}} \quad (\text{B.4})$$

Die Berechnung der geometrischen Oberfläche A_{geo} von Pd-Aerogelen erfolgte anhand der vereinfachten Betrachtung eines Kreiszylinders mit der Länge l und dem Durchmesser d , welcher als Größe d_{TEM} aus TEM-Abbildungen ermittelt wurde. Für eine Masse m_{Pd} des Palladium mit bekannter Dichte des Festkörpers $\rho_{Pd} = 11,99 \text{ g cm}^{-3}$ kann die Länge l des Kreiszylinders mit einem bestimmten Durchmesser berechnet werden. Dazu wurde Gl. (B.6) für das Volumen V_{Zyl} eines Kreiszylinders in Gl. (B.5) eingesetzt und nach der Länge l_{Zyl} des geometrischen Objektes umgestellt Gl. (B.7) erhalten. Die Oberfläche A_{geo} der netzwerkartigen Struktur wurde näherungsweise als Mantelfläche A_M nach Gl. (B.8) angenommen, da die Zahl der offenen Endflächen unbekannt ist, welche unverknüpften Segmenten in der Netzwerkstruktur entsprechen. Die Berechnung der geometrischen Oberfläche erfolgte nach Gl. (B.9), welche sich durch Einsetzen von Gl. (B.7) in Gl. (B.8) ergibt.

$$m_{Pd} = V_{Pd} \cdot \rho_{Pd} \quad (\text{B.5})$$

$$V_{Zyl} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{TEM}^2 \cdot l_{Zyl} \quad (\text{B.6})$$

$$l_{Zyl} = \frac{4 \cdot m_{Pd}}{\pi \cdot d_{TEM}^2 \cdot \rho_{Pd}} \quad (\text{B.7})$$

$$A_M = \pi \cdot d_{TEM} \cdot l_{Zyl} \quad (\text{B.8})$$

$$A_{geo} = A_M = \frac{4 \cdot m_{Pd}}{d_{TEM} \cdot \rho_{Pd}} \quad (\text{B.9})$$

Die elektrochemische Oxidation von Methanol wurde in einem alkalischen Elektrolyten (1 M KOH) durchgeführt. Zunächst erfolgte die Aufnahme von 3 Zyklovoltamogrammen im Potentialbereich von $-0,84 \text{ V}$ bis $0,46 \text{ V}$ (vs. SCE) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s zur Bestimmung der ECSA. Danach wurde ein entsprechendes Volumen an Methanol hinzugegeben um eine Konzentration von 1 mol/l einzustellen. Zur Untersuchung der elektrochemischen Oxidation von Methanol wurden drei weitere Zyklovoltamogramme im selben Potentialbereich aufgenommen. Chronoamperometrische Messreihen bei einem angelegten Potential von $-0,38 \text{ V}$ und einer Dauer von 3600 Sekunden durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Feynman. There's Plenty of Room at the Bottom. *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22–36.
- [2] K. E. Drexler, *Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, New York, **1986**.
- [3] R. Zsigmondy, P. A. Thiessen, *Das Kolloide Gold*, Akad. Verlagsges. M. B. H., Leipzig, **1925**.
- [4] A. K. Yetisen, A. F. Coskun, G. England, S. Cho, H. Butt, J. Hurwitz, M. Kolle, A. Khademhosseini, A. J. Hart, A. Folch, S. H. Yun. Art on the Nanoscale and Beyond. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1724–1742.
- [5] M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D. C. Meyer. Carbon Nanotubes in an Ancient Damascus Sabre. *Nature* **2006**, *444*, 286.
- [6] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki. Evolution of Nanoporosity in Dealloying. *Nature* **2001**, *410*, 450–453.
- [7] T. Juarez, J. Biener, J. Weissmüller, A. M. Hodge. Nanoporous Metals with Structural Hierarchy: A Review. *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *19*, 1700389.
- [8] W. Ostwald, *Kleines Praktikum der Kolloidchemie*, P. Wolski (Ed.), Dresden u.a. : Steinkopff, **1930**, Kap. I Herstellung kolloider Lösungen, S. 1–19.
- [9] E. Sauer, *Kolloidchemisches Praktikum*, Wiesbaden : Verl. f. angewandte Wissenschaften, Wiesbaden, **1953**, Kap. I Darstellung, S. 3–36.
- [10] L. M. Skjolding, S. N. Sørensen, N. B. Hartmann, R. Hjorth, S. F. Hansen, A. Baun. Aquatic Ecotoxicity Testing of Nanoparticles—The Quest To Disclose Nanoparticle Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15224–15239.
- [11] Y.-J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, H. Wang. Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Redn. Reaction in Polymer

- Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Compn. Manipulation and their Impact to Activity. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3433–3467.
- [12] P. Trogadas, V. Ramani, P. Strasser, T. F. Fuller, M.-O. Coppens. Hierarchisch strukturierte Nanomaterialien für die elektrochemische Energieumwandlung. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 128–156.
- [13] R. Navon, S. Eldad, K. Mackenzie, F.-D. Kopinke. Protection of Palladium Catalysts for Hydrodechlorination of Chlorinated Organic Compounds in Wastewaters. *Appl. Catal., B* **2012**, *119–120*, 241 – 247.
- [14] D. Angeles-Wedler, K. Mackenzie, F.-D. Kopinke. Permanganate Oxidation of Sulfur Compounds to Prevent Poisoning of Pd Catalysts in Water Treatment Processes. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5734–5739.
- [15] D. Comandella, M. Werheid, F.-D. Kopinke, K. Mackenzie. Optimization of PDMS-embedded palladium hydrodechlorination catalysts. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *319*, 21–30.
- [16] A. Schröfel, G. Kratosová, I. Safarik, M. Safariková, I. Raska, L. M. Shor. Applications of biosynthesized metallic nanoparticles - A review. *Acta Biomaterialia* **2014**, *10*, 4023 – 4042.
- [17] K. Quester, M. Avalos-Borja, E. Castro-Longoria. Biosynthesis and microscopic study of metallic nanoparticles. *Micron* **2013**, *54–55*, 1 – 27.
- [18] L. Pereira, F. Mehboob, A. J. M. Stams, M. M. Mota, H. H. M. Rijnaarts, M. M. Alves. Metallic nanoparticles: microbial synthesis and unique properties for biotechnological applications, bioavailability and biotransformation. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2015**, *35*, 114–128.
- [19] Z. Nie, A. Petukhova, E. Kumacheva. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *5*, 15–25.
- [20] I. U. Arachchige, S. L. Brock. Sol-Gel Methods for the Assembly of Metal Chalcogenide Quantum Dots. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 801–809.

-
- [21] N. Gaponik, A.-K. Herrmann, A. Eychmüller. Colloidal Nanocrystal-Based Gels and Aerogels: Material Aspects and Application Perspectives. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 8–17.
- [22] C. Ziegler, A. Wolf, W. Liu, A.-K. Herrmann, N. Gaponik, A. Eychmüller. Moderne Anorganische Aerogele. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13380–13403.
- [23] F. Rechberger, M. Niederberger. Synthesis of aerogels: from molecular routes to 3-dimensional nanoparticle assembly. *Nanoscale Horiz.* **2017**, *2*, 6–30.
- [24] S. S. Kistler. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature* **1931**, *127*, 741.
- [25] J. Fricke. Aerogele: Hochporöse, nanostrukturierte Materialien mit faszinierenden Eigenschaften und Anwendungen. *Phys. Bl.* **1995**, *51*, 935 – 939.
- [26] N. Hüsing, U. Schubert. Aerogele - luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22–47.
- [27] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock. Porous Semiconductor Chalcogenide Aerogels. *Science* **2005**, *307*, 397–400.
- [28] N. C. Bigall, A.-K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller. Hydrogele und Aerogele aus Edelmetallnanopartikeln. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9911–9915.
- [29] P. J. Lu, D. A. Weitz. Colloidal Particles: Crystals, Glasses, and Gels. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2013**, *4*, 217–233.
- [30] J. C. C. Gómez, R. Moliner, M. J. Lázaro. Palladium-Based Catalysts as Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells: A Last Ten Years Review. *Catalysts* **2016**, *6*, 130.
- [31] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, **1982**.
- [32] D. W. Schaefer. Polymers, Fractals, and Ceramic Materials. *Science* **1989**, *243*, 1023–1027.
- [33] B. Jeong, J. D. Ocon, J. Lee. Elektrodenarchitektur in galvanischen und elektrolytischen Energiezellen. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4952–4962.

- [34] J. Huang. Generalization of Porous Electrode Theory for Noninteger Dimensional Space. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 557–565.
- [35] J. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R. F. T. Stepto. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1801–1829.
- [36] H. Sonntag, *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften - Berlin, **1977**, a) S. 151 ff. b) S. 158 ff. c) S. 112 ff. d) S. 88–96 e) S. 133 ff.
- [37] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science, Vol. 1*, Oxford University Press, New York, **1987**, a) S. 50–61 b) S. 415 ff. c) S. 418 ff. d) S. 332 ff. e) S. 178–212 f) S. 440 ff. g) S. 70–76 h) S. 151 i) S. 159 ff.
- [38] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, London, **1997**, a) S. 176 ff. b) S. 213 ff. c) S. 247 ff. d) S. 241 ff. e) S. 238 ff. f) S. 190–191 g) S. 260–311.
- [39] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5. Auflage*, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, a) S. 443 ff. b) S. 439 c) S. 225.
- [40] E. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York - Amsterdam - London - Brussels, **1948**.
- [41] B. V. Derjaguin, Y. I. Rabinovich, N. V. Chuarev. Direct measurement of molecular forces. *Nature* **1978**, *272*, 313–318.
- [42] S. Voyutsky, *Colloid chemistry : Kurs kolloidnoj Chimii*, MIR Publishers, Moskau, Moscow, **1978**, Translated from the Russian by Nicholas Bobrov, Kap. 9 Stability and Coagulation, 1. Kinetics of Coagulation, S. 285–294.
- [43] H. Reerink, J. T. G. Overbeek. The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols. *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, *18*, 74–84.
- [44] J. E. Martin, A. J. Hurd. Scattering from Fractals. *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 61–78.

-
- [45] T. A. Witten, L. M. Sander. Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1400–1403.
- [46] D. W. Schaefer, J. E. Martin, P. Wiltzius, D. S. Cannell. Fractal Geometry of Colloidal Aggregates. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2371–2374.
- [47] P. Rouw, C. de Kriuf. Adhesive hard-sphere colloid dispersions: Fractal structures and fractal growth in silica dispersions. *Phys. Rev. A* **1989**, *39* (10), 5399–5408.
- [48] D. A. Weitz, M. Oliveria. Fractal structures formed by kinetic Aggregation of Aqueous Gold Colloids. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 1433–1436.
- [49] D. A. Weitz, J. S. Wang, M. Y. Lin, J. Sung. Limits of the Fractal Dimension for Irreversible Aggregation of Gold Colloids. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 1416–1419.
- [50] M. Y. Lin, D. A. Weitz, P. Meakin. Universality in colloid aggregation. *Nature* **1989**, *339*, 360–362.
- [51] C. Aubert, D. S. Cannell. Restructuring of Colloidal Silica Aggregates. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 738–741.
- [52] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, P. Meakin. Universal reaction-limited colloid aggregation. *Phys. Rev. A* **1990**, *41*, 2005–2020.
- [53] P. A. Hassan, S. Rana, G. Verma. Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering. *Langmuir* **2015**, *31*, 3–12.
- [54] T. L. Daone, C. C.-H., H. R. J., B. C. Nanoparticle ζ -Potentials. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 317–326.
- [55] D. C. Henry. Cataphoresis of suspended particles. I. The equation of Cataphoresis. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1931**, *133*, 106–129.
- [56] H. Ohshima. A simple expression for Henry’s function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *168*, 269–271.
- [57] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1997**, a) S. 137 ff. b) S. 262 ff. c) S. 110 ff. d) S. 285 ff. e) S. 121 ff.

- [58] *ImageJ 1.49i* – <https://imagej.nih.gov/ij> (01.01.2019).
- [59] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6. Auflage, Vieweg + Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2009**, a) S. 127 ff. b) S. 25 ff. c) S. 30 ff. d) S. 35–42 e) S. 49 ff.
- [60] A. Floris, C. Sinico, A. M. Fadda, F. Lai, F. Marongiu, A. Scano, M. Pilloni, F. Angius, C. Vázquez-Vázquez, G. Ennas. Characterization and cytotoxicity studies on liposome–hydrophobic magnetite hybrid colloids. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *425*, 118–127.
- [61] R. Abboud, R. Popa, V. Souza-Egipsy, C. S. Giometti, S. Tollaksen, J. J. Mosher, R. H. Findlay, K. H. Nealson. Low-Temperature Growth of *Shewanella oneidensis* MR-1. *Appl. Environ. Microbiol.* **2005**, *71*, 811–816.
- [62] P. Scherrer. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **1918**, *3*, 98–100.
- [63] J. I. Langford, A. J. C. Wilson. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Cryst.* **1978**, *11*, 102–113.
- [64] M. Faraday. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. SOC. London* **1857**, *147*, 145.
- [65] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 55–75.
- [66] G. Frens. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature Physical Science* **1973**, *241* (105), 20–22.
- [67] I. Ojea-Jiménez, N. G. Bastús, V. Puentes. Influence of the Sequence of the Reagents Addition in the Citrate-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15752–15757.
- [68] F. Schulz, T. Homolka, N. G. Bastús, V. Puentes, H. Weller, T. Vossmeier. Little Adjustments Significantly Improve the Turkevich Synthesis of Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2014**, *30*, 10779–10784.

-
- [69] H. Xia, Y. Xiahou, P. Zhang, W. Ding, D. Wang. Revitalizing the Frens Method To Synthesize Uniform, Quasi-Spherical Gold Nanoparticles with Deliberately Regulated Sizes from 2 to 330 nm. *Langmuir* **2016**, *32*, 5870–5880.
- [70] C. H. Munro, W. E. Smith, M. Garner, J. Clarkson, P. C. White. Characterization of the Surface of a Citrate-Reduced Colloid Optimized for Use as a Substrate for Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering. *Langmuir* **1995**, *11*, 3712–3720.
- [71] H. Xia, S. Bai, J. Hartmann, D. Wang. Synthesis of Monodisperse Quasi-Spherical Gold Nanoparticles in Water via Silver(I)-Assisted Citrate Reduction. *Langmuir* **2010**, *26*, 3585–3589.
- [72] J.-W. Park, J. S. Shumaker-Parry. Structural Study of Citrate Layers on Gold Nanoparticles: Role of Intermolecular Interactions in Stabilizing Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1907–1921.
- [73] K. R. Brown, D. G. Walter, M. J. Natan. Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 306–313.
- [74] N. C. Bigall, T. Härtling, M. Klose, P. Simon, L. M. Eng, A. Eychmüller. Monodisperse Platinum Nanospheres with Adjustable Diameters from 10 to 100 nm: Synthesis and Distinct Optical Properties. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4588–4592.
- [75] T. K. Sau, A. L. Rogach. Nonspherical Noble Metal Nanoparticles: Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1781–1804.
- [76] X. Ye, L. Jin, H. Caglayan, J. Chen, G. Xing, C. Zheng, V. Doan-Nguyen, Y. Kang, N. Engheta, C. R. Kagan, C. B. Murray. Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2804–2817.
- [77] Y. Xia, K. D. Gilroy, H.-C. Peng, X. Xia. Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 60–95.
- [78] N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.

- [79] H. Chen, G. Wei, A. Ispas, S. G. Hickey, A. Eychmüller. Synthesis of Palladium Nanoparticles and Their Applications for Surface-Enhanced Raman Scattering and Electrocatalysis. *J. Phys. Chem. C*. **2010**, *114*, 21976–21981.
- [80] C. Ziegler, A. Eychmüller. Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15 - 300 nm. *J. Phys. Chem. C*. **2011**, *115*, 4502–4506.
- [81] G. Schmid. Large Clusters and Colloids. Metals in the Embryonic State. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727.
- [82] Z. Li, J. Gao, X. Xing, S. Wu, S. Shuang, C. Dong, M. C. Paau, M. M. F. Choi. Synthesis and Characterization of n-Alkylamine-Stabilized Palladium Nanoparticles for Electrochemical Oxidation of Methane. *J. Phys. Chem. C*. **2010**, *114*, 723–733.
- [83] D. A. Slanac, L. Li, A. Mayoral, M. J. Yacaman, A. Manthiram, K. J. Stevenson, K. P. Johnston. Atomic resolution structural insights into PdPt nanoparticle–carbon interactions for the design of highly active and stable electrocatalysts. *Electrochim. Acta* **2012**, *64*, 35–45.
- [84] M. Ganesan, R. G. Freemantle, S. O. Obare. Monodisperse Thioether-Stabilized Palladium Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3464–3471.
- [85] T. Teranishi, M. Miyake. Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 594–600.
- [86] Y. Sun, Y. Xia. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* **2002**, *298*, 2176–2179.
- [87] C. Li, R. Sato, M. Kanehara, H. Zeng, Y. Bando, T. Teranishi. Controllable Polyol Synthesis of Uniform Palladium Icosahedra: Effect of Twinned Structure on Deformation of Crystalline Lattices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6883–6887.
- [88] I. Schrader, J. Warneke, S. Neumann, S. Grotheer, A. A. Swane, J. J. K. Kirkensgaard, M. Arenz, S. Kunz. Surface Chemistry of „Unprotected“ Nanoparticles: A Spectroscopic Investigation on Colloidal Particles. *J. Phys. Chem. C*. **2015**, *119*, 17655–17661.

- [89] C. Amiens, D. de Caro, B. Chaudret, J. S. Bradley, R. Mazel, C. Roucau. Selective Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies on a Novel Class of Reduced Platinum and Palladium Particles Stabilized by Carbonyl and Phosphine Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11638–11639.
- [90] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [91] Y. Kim, S. Lee, S. Kim. Preparation of Fluorous Solvent-Dispersed Fe₃O₄ Nanocrystals: Role of Oxygen in Ligand Exchange. *Langmuir* **2016**, *32*, 3348–3353.
- [92] W.-Q. Zhuang, J. P. Fitts, C. M. Ajo-Franklin, S. Maes, L. Alvarez-Cohen, T. Hennebel. Recovery of critical metals using biometallurgy. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2015**, *33*, 327–335.
- [93] S. De Corte, T. Hennebel, B. De Gusseme, W. Verstraete, N. Boon. Biopalladium: from metal recovery to catalytic applications. *Microbial Biotechnology* **2012**, *5*, 5–17.
- [94] T. Hennebel, N. Boon, S. Maes, M. Lenz. Biotechnologies for critical raw material recovery from primary and secondary sources: R&D priorities and future perspectives. *New Biotechnol.* **2015**, *32*, 121–127.
- [95] N. J. Creamer, V. S. Baxter-Plant, J. Henderson, M. Potter, L. E. Macaskie. Palladium and gold removal and recovery from precious metal solutions and electronic scrap leachates by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Biotechnol. Lett.* **2006**, *28*, 1475–1484.
- [96] K. B. Narayanan, N. Sakthivel. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *156*, 1–13.
- [97] K. Mackenzie, H. Frenzel, F.-D. Kopinke. Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition. *Appl. Catal., B* **2006**, *63*, 161 – 167.
- [98] W. De Windt, P. Aelterman, W. Verstraete. Bioreductive deposition of palladium (0) nanoparticles on *Shewanella oneidensis* with catalytic activity towards reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls. *Environ. Microbiol.* **2005**, *7*, 314–325.

- [99] S. K. Das, T. Parandhaman, N. Pentela, A. K. M. Maidul Islam, A. B. Mandal, M. Mukherjee. Understanding the Biosynthesis and Catalytic Activity of Pd, Pt, and Ag Nanoparticles in Hydrogenation and Suzuki Coupling Reactions at the Nano–Bio Interface. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 24623–24632.
- [100] K. Deplanche, J. Bennett, I. Mikheenko, J. Omajali, A. Wells, R. Meadows, J. Wood, L. Macaskie. Catalytic activity of biomass-supported Pd nanoparticles: Influence of the biological component in catalytic efficacy and potential application in ‘green’ synthesis of fine chemicals and pharmaceuticals. *Appl. Catal., B* **2014**, *147*, 651–665.
- [101] L. S. Søbjerger, D. Gauthier, A. T. Lindhardt, M. Bunge, K. Finster, R. L. Meyer, T. Skrydstrup. Bio-supported palladium nanoparticles as a catalyst for Suzuki–Miyaura and Mizoroki–Heck reactions. *Green Chem.* **2009**, *11*, 2041–2046.
- [102] J. R. Lloyd, P. Yong, L. E. Macaskie. Enzymatic Recovery of Elemental Palladium by Using Sulfate-Reducing Bacteria. *Environ. Microbiol.* **1998**, *64*, 4607–4609.
- [103] P. Yong, M. Paterson-Beedle, I. P. Mikheenko, L. E. Macaskie. From biomineralisation to fuel cells: biomanufacture of Pt and Pd nanocrystals for fuel cell electrode catalyst. *Biotechnol. Lett.* **2007**, *29*, 539–544.
- [104] S. Dimitriadis, N. Nomikou, A. P. McHale. Pt-based electro-catalytic materials derived from biosorption processes and their exploitation in fuel cell technology. *Biotechnol. Lett.* **2007**, *29*, 545–551.
- [105] P. Yong, J. Farr, I. Harris, L. Macaskie. Palladium recovery by immobilized cells of *Desulfovibrio desulfuricans* using hydrogen as the electron donor in a novel electrobioreactor. *Biotechnol. Lett.* **2002**, *24*, 205–212.
- [106] J. M. Jacob, P. N. L. Lens, R. M. Balakrishnan. Microbial synthesis of chalcogenide semiconductor nanoparticles: a review. *Microbial Biotechnology* **2016**, *9*, 11–21.
- [107] V. S. Baxter-Plant, I. P. Mikheenko, L. E. Macaskie. Sulphate-reducing bacteria, palladium and the reductive dehalogenation of chlorinated aromatic compounds. *Biodegradation* **2003**, *14*, 83–90.

-
- [108] B. Hosseinkhani, T. Hennebel, S. Van Nevel, S. Verschuere, M. M. Yakimov, S. Cappello, M. Blaghen, N. Boon. Biogenic Nanopalladium Based Remediation of Chlorinated Hydrocarbons in Marine Environments. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 550–557.
- [109] A. M. Pat-Espadas, J. A. Field, E. Razo-Flores, F. J. Cervantes, R. Sierra-Alvarez. Continuous removal and recovery of palladium in an upflow anaerobic granular sludge bed (UASB) reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, *91*, 1183–1189.
- [110] M. Tsezos, E. Remoudaki, V. Angelatou. Biosorption Sites of Selected Metals Using Electron Microscopy. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology* **1997**, *118*, 481–487.
- [111] M. Schlüter, T. Hentzel, C. Suarez, M. Koch, W. G. Lorenz, L. Böhm, R.-A. Düring, K. A. Koinig, M. Bunge. Synthesis of novel palladium(0) nanocatalysts by microorganisms from heavy-metal-influenced high-alpine sites for dehalogenation of polychlorinated dioxins. *Chemosphere* **2014**, *117*, 462–470.
- [112] D. R. Lovley. Dissimilatory metal reduction. *Annu. Rev. Microbiol.* **1993**, *47*, 263–290.
- [113] T. J. Beveridge, R. G. E. Murray. Uptake and Retention of Metals by Cell Walls of *Bacillus subtilis*. *J. Bacteriol.* **1976**, *127*, 1502–1518.
- [114] T. J. Beveridge, S. F. Koval. Binding of Metals to Cell Envelopes of *Escherichia coli* K-12. *Appl. Environ. Microbiol.* **1981**, *42*, 325–335.
- [115] M. Tsezos, E. Remoudaki, V. Angelatou. A Study of the Effects of Competing Ions on the Biosorption of Metals. *International Biodeterioration & Biodegradation* **1996**, *38*, 19–29.
- [116] J. R. Lloyd. Microbial reduction of metals and radionuclides. *FEMS Microbiol. Rev.* **2003**, *27*, 411–425.
- [117] M. F. Lengke, M. E. Fleet, G. Southam. Synthesis of Palladium Nanoparticles by Reaction of Filamentous Cyanobacterial Biomass with a Palladium(II) Chloride Complex. *Langmuir* **2007**, *23*, 8982–8987.

- [118] S. Glasauer, S. Langley, T. J. T. J. B. Beveridge. Sorption of Fe (Hydr)Oxides to the Surface of *Shewanella putrefaciens*: Cell-Bound Fine-Grained Minerals Are Not Always Formed De Novo. *Appl. Environ. Microbiol.* **2001**, *67*, 5544–5550.
- [119] N. Creamer, K. Deplanche, T. Snape, I. Mikheenko, P. Yong, D. Samyahunbi, J. Wood, K. Pollmann, S. Selenska-Pobell, L. Macaskie. A biogenic catalyst for hydrogenation, reduction and selective dehalogenation in non-aqueous solvents. *Hydrometallurgy* **2008**, *94*, 138 – 143.
- [120] R. Brayner, H. Barberousse, M. Hemadi, C. Djedjat, C. Yéprémian, T. Coradin, J. Livage, F. Fiévet, A. Couté. Cyanobacteria as Bioreactors for the Synthesis of Au, Ag, Pd, and Pt Nanoparticles via an Enzyme-Mediated Route. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 2696–2708.
- [121] D. Chidambaram, T. Hennebel, S. Taghavi, J. Mast, N. Boon, W. Verstraete, D. van der Lelie, J. P. Fitts. Concomitant Microbial Generation of Palladium Nanoparticles and Hydrogen To Immobilize Chromate. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 7635–7640.
- [122] T. Hennebel, S. Nevel, S. Verschuere, S. Corte, B. Gusseme, C. Cuvelier, J. P. Fitts, D. Lelie, N. Boon, W. Verstraete. Palladium nanoparticles produced by fermentatively cultivated bacteria as catalyst for diatrizoate removal with biogenic hydrogen. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, *91*, 1435–1445.
- [123] P. Yong, N. A. Rowson, J. P. G. Farr, I. R. Harris, L. E. Macaskie. Bioaccumulation of palladium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 593–601.
- [124] J. Bennett, N. Creamer, K. Deplanche, L. Macaskie, I. Shannon, J. Wood. Palladium supported on bacterial biomass as a novel heterogeneous catalyst: A comparison of Pd/Al₂O₃ and bio-Pd in the hydrogenation of 2-pentyne. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 282–290.
- [125] M. Bunge, L. S. Søbjerg, A.-E. Rotaru, D. Gauthier, A. T. Lindhardt, G. Hause, K. Finster, P. Kingshott, T. Skrydstrup, R. L. Meyer. Formation of Palladium(0) Nanoparticles at Microbial Surfaces. *Biotechnol. Bioeng.* **2010**, *107*, 206–215.
- [126] S. De Corte, S. Bechstein, A. R. Lokanathan, J. Kjems, N. Boon, M. R. Louise. Comparison of bacterial cells and amine-functionalized abiotic surfaces as

- support for Pd nanoparticle synthesis. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, *102*, 898–904.
- [127] D. Gauthier, L. S. Søbberg, K. M. Jensen, A. T. Lindhardt, M. Bunge, K. Finster, R. L. Meyer, T. Skrydstrup. Environmentally Benign Recovery and Reactivation of Palladium from Industrial Waste by Using Gram-Negative Bacteria. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1036–1039.
- [128] I. P. Mikheenko, M. Rousset, S. Dementin, L. E. Macaskie. Bioaccumulation of Palladium by *Desulfovibrio fructosivorans* Wild-Type and Hydrogenase-Deficient Strains. *Appl. Environ. Microbiol.* **2008**, *74*, 6144–6146.
- [129] J. F. Heidelberg, *et al.* Genome sequence of the dissimilatory metal ion-reducing bacterium *Shewanella oneidensis*. *Nature Biotechnol.* **2002**, *20*, 1118–1123.
- [130] J. K. Fredrickson, *et al.* Towards environmental systems biology of *Shewanella*. *Nat. Rev. Microbiol.* **2008**, *6*, 592–603.
- [131] J. Gödeke, M. Heun, S. Bubendorfer, K. Paul, K. M. Thormann. Roles of Two *Shewanella oneidensis* MR-1 Extracellular Endonucleases. *Appl. Environ. Microbiol.* **2011**, *77*, 5342–5351.
- [132] M. Heun, L. Binnenkade, M. Kreienbaum, K. M. Thormann. Functional Specificity of Extracellular Nucleases of *Shewanella oneidensis* MR-1. *Appl. Environ. Microbiol.* **2012**, *78*, 4400–4411.
- [133] L. Binnenkade, L. Teichmann, K. M. Thormanna. Iron Triggers Lambda-So Prophage Induction and Release of Extracellular DNA in *Shewanella oneidensis* MR-1 Biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.* **2014**, *80*, 5304–5316.
- [134] W. De Windt, N. Boon, J. Van den Bulcke, L. Rubberecht, F. Prata, J. Mast, T. Hennebel, W. Verstraete. Biological control of the size and reactivity of catalytic Pd(0) produced by *Shewanella oneidensis*. *Antonie van Leeuwenhoek* **2006**, *90*, 377–389.
- [135] M. Werheid, N. Surgutskaja, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Vergleichende Untersuchung von mikrobiell und chemisch synthetisierten Pd-Nanomaterialien sowie Herstellung von hybriden Pd/Fe-Nanokatalysatoren - Schlussbericht zum BMBF-Prpjekt NanoPOP*, TIB - Technische Informationsbibliothek des Bundes, **2017**.

- [136] W. Liu, A.-K. Herrmann, D. Geiger, L. Borchardt, F. Simon, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller. High-Performance Electrocatalysis on Palladium Aerogels. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5743–5747.
- [137] A.-K. Herrmann, P. Formanek, L. Borchardt, M. Klose, L. Giebeler, J. Eckert, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller. Multimetallic Aerogels by Template-Free Self-Assembly of Au, Ag, Pt, and Pd Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2013**, *26*, 1074–1083.
- [138] R. Massart. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *Magnetics, IEEE Transactions on* **1981**, *17*, 1247–1248.
- [139] D. Yang, J. Hu, S. Fu. Controlled Synthesis of Magnetite-Silica Nanocomposites via a Seeded Sol-Gel Approach. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7646–7651.
- [140] M. Yamada, M. Foote, T. W. Prow. Therapeutic gold, silver, and platinum nanoparticles. *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* **2015**, *7*, 428–445.
- [141] J. Gautier, E. Allard-Vannier, K. Hervé-Aubert, M. Soucé, I. Chourpa. Design strategies of hybrid metallic nanoparticles for theragnostic applications. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 432002.
- [142] S. Dutz, R. Hergt. Magnetic particle hyperthermia—a promising tumour therapy? *Nanotechnology* **2014**, *25*, 452001.
- [143] V. Yathindranath, Z. Sun, M. Worden, L. J. Donald, J. A. Thliveris, D. W. Miller, T. Hegmann. One-Pot Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Functional Silane Shells: A Versatile General Precursor for Conjugations and Biomedical Applications. *Langmuir* **2013**, *29*, 10850–10858.
- [144] Y. Hu, L. Meng, L. Niu, Q. Lu. Highly Cross-Linked and Biocompatible Polyphosphazene-Coated Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging. *Langmuir* **2013**, *29*, 9156–9163.
- [145] Y. V. Kolenko, M. Bañobre-López, C. Rodríguez-Abreu, E. Carbó-Argibay, A. Sailsman, Y. Piñeiro-Redondo, M. F. Cerqueira, D. Y. Petrovykh, K. Kovnir, O. I. Lebedev, J. Rivas. Large-Scale Synthesis of Colloidal Fe₃O₄ Nanoparticles Exhibiting High Heating Efficiency in Magnetic Hyperthermia. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8691–8701.

- [146] V. V. Tolmacheva, V. V. Apyari, E. V. Kochuk, S. G. Dmitrienko. Magnetic Adsorbents Based on Iron Oxide Nanoparticles for the Extraction and Preconcentration of Organic Compounds. *J. Anal. Chem.* **2016**, *71*, 321–338.
- [147] R. Kaur, A. Hasan, N. Iqbal, S. Alam, M. K. Saini, S. K. Raza. Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review. *J. Sep. Sci.* **2014**, *37*, 1805–1825.
- [148] H. Hildebrand, K. Mackenzie, F.-D. Kopinke. Highly Active Pd-on-Magnetite Nanocatalysts for Aqueous Phase Hydrodechlorination Reactions. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 3254–3259.
- [149] M. An, J. Cui, L. Wang. Magnetic Recyclable Nanocomposite Catalysts with Good Dispersibility and High Catalytic Activity. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3062–3068.
- [150] *Pourbaix-Diagramm des Eisen* – <https://de.wikipedia.org/wiki/Pourbaix-Diagramm> (02.11.2017).
- [151] U. Kurtan, A. Baykal. Fabrication and characterization of Fe₃O₄@APTES-@PAMAM-Ag highly active and recyclable magnetic nanocatalyst: Catalytic reduction of 4- nitrophenol. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *60*, 79–87.
- [152] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62 – 69.
- [153] M. Zhang, K. Fang, M. Lin, B. Hou, L. Zhong, Y. Zhu, W. Wei, Y. Sun. Controlled Fabrication of Iron Oxide/Mesoporous Silica Core–Shell Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21529–21538.
- [154] Y. Wang, J. Liu, P. Wang, C. J. Werth, T. J. Strathmann. Palladium Nanoparticles Encapsulated in Core–Shell Silica: A Structured Hydrogenation Catalyst with Enhanced Activity for Reduction of Oxyanion Water Pollutants. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3551–3559.
- [155] C.-B. Wang, W.-x. Zhang. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2154–2156.

- [156] E. M. Zahran, D. Bhattacharyya, L. G. Bachas. Development of reactive Pd/Fe bimetallic nanotubes for dechlorination reactions. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10454–10462.
- [157] F.-D. Kopinke, D. Angeles-Wedler, D. Fritsch, K. Mackenzie. Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorinated aromatics in contaminated waters—Effects of surfactants, organic matter and catalyst protection by silicone coating. *Appl. Catal., B* **2010**, *96*, 323 – 328.
- [158] D. Thiemig, *Investigation on the Mechanism of Electrodeposition and the Structure-Properties Correlation of Nickel Nanocomposites*, Ph.D. thesis, Technische Universität Dresden, **2008**.
- [159] P. Gütlich. Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I. *Chemie in unserer Zeit* **1970**, *4*, 133–144.
- [160] C. Piquer, M. A. Laguna-Marco, A. G. Roca, R. Boada, C. Guglieri, J. Chaboy. Fe K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy Study of Nanosized Nominal Magnetite. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1332–1346.
- [161] Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan, J. Israelachvili. The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 527–538.
- [162] S. Lin, M. Li, E. Dujardin, C. Girard, S. Mann. One-Dimensional Plasmon Coupling by Facile Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Branched Chain Networks. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2553–2559.
- [163] M. Yang, G. Chen, Y. Zhao, G. Silber, Y. Wang, S. Xing, Y. Han, H. Chen. Mechanistic investigation into the spontaneous linear assembly of gold nanospheres. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11850–11860.
- [164] H. Zhang, K.-H. Fung, J. Hartmann, C. T. Chan, D. Wang. Controlled Chain-like Agglomeration of Charged Gold Nanoparticles via a Deliberate Interaction Balance. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16830–16839.
- [165] H. Zhang, D. Wang. Controlling the Growth of Charged-Nanoparticle Chains through Interparticle Electrostatic Repulsion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3984–3987.

-
- [166] K. Liu, Z. Nie, N. Zhao, W. Li, M. Rubinstein, E. Kumacheva. Step-Growth Polymerization of Inorganic Nanoparticles. *Science* **2010**, *329*, 197–200.
- [167] D. Schönauer, U. Kreibig. Topography of samples with variably aggregated metal particles. *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 100–111.
- [168] P. Meakin. Models for Colloidal Aggregation. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1988**, *39*, 237–267.
- [169] T. Freloft, J. K. Kjems, S. K. Sinha. Power-law correlations and finit-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 269–275.
- [170] I. U. Arachchige, S. L. Brock. Highly Luminescent Quantum-Dot Monoliths. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1840–1841.
- [171] X. Gao, R. J. Esteves, T. T. H. Luong, R. Jaini, I. U. Arachchige. Oxidation-Induced Self-Assembly of Ag Nanoshells into Transparent and Opaque Ag Hydrogels and Aerogels. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7993–8002.
- [172] L. Korala, S. L. Brock. Aggregation Kinetics of Metal Chalcogenide Nanocrystals: Generation of Transparent CdSe (ZnS) Core (Shell) Gels. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17110–17117.
- [173] D. Wen, A.-K. Herrmann, L. Borchardt, F. Simon, W. Liu, S. Kaskel, A. Eychmüller. Controlling the Growth of Palladium Aerogels with High-Performance toward Bioelectrocatalytic Oxidation of Glucose. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2727–2730.
- [174] A.-K. Herrmann, *Preparation, Processing and Characterization of Noble Metal Nanoparticle-based Aerogels*, Ph.D. thesis, TU Dresden, **2014**.
- [175] Z. Liang, T. Zhao, J. Xu, L. Zhu. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2203–2208.
- [176] X. Li, X. Niu, W. Zhang, Q. Xiong, Y. He, J. Pan, T. Zhang, F. Qiu. Composition-Dependent Electrocatalytic Activity of Coral-Like Capping-Free PdCo Architectures toward Methanol Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F1241–F1248.

- [177] A. Czerwiński. The adsorption of carbon oxides on a palladium electrode from acidic solution. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 487–493.
- [178] Y. Liao, G. Yu, Y. Zhang, T. Guo, F. Chang, C.-J. Zhong. Composition-Tunable PtCu Alloy Nanowires and Electrocatalytic Synergy for Methanol Oxidation Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 10476–10484.
- [179] G. Chang, Y. Luo, W. Lu, X. Qin, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, X. Sun. Electrodeposition Fabrication of Pd Nanoparticles on Glassy Carbon Electrode towards Methanol Oxidation Application. *American Journal of Nanotechnology* **2013**, *4*, 1–7.
- [180] B. Cai, D. Wen, W. Liu, A.-K. Herrmann, A. Benad, A. Eychmüller. Funktionsorientiertes Design von Aerogelen: Selbstanordnung von legierten PdNi-Hohl nanosphären als effiziente Elektrokatalysatoren. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13293–13297.
- [181] R. Chen, M. Sun, G. Pang, J. Zhou, L. Hou, F. Gao. Highly Active PdCu Alloy Nanowire Network Electrocatalyst for Ethanol and Methanol Electrooxidation. *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 1081–1087.
- [182] K. Boldt, C. Ramanan, A. Chanaewa, M. Werheid, A. Eychmüller. Controlling Charge Carrier Overlap in Type-II ZnSe/ZnS/CdS Core-Barrier-Shell Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2590–2597.
- [183] V. Sayevich, C. Guhrenz, V. M. Dzhagan, M. Sin, M. Werheid, B. Cai, L. Borchardt, J. Widmer, D. R. Zahn, E. Brunner, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller. Hybrid N-Butylamine-Based Ligands for Switching the Colloidal Solubility and Regimentation of Inorganic-Capped Nanocrystals. *ACS Nano* **2017**, *11*, 1559–1571.
- [184] E. Schade, F. M. Wisser, M. Franke, A. Weiz, M. Werheid, J. R. Martin, S. Kaskel, J. Grothe. Platinum Deposited on Carbon Supports for the Complete Detoxification of Formaldehyde at Room Temperature under Humid Conditions. *ChemNanoMat* **2018**, *4*, 1000–1006.
- [185] S. Henning, L. Kühn, J. Herranz, J. Durst, T. Binninger, M. Nachtegaal, M. Werheid, W. Liu, M. Adam, S. Kaskel, A. Eychmüller, T. J. Schmidt. Pt-Ni

Aerogels as Unsupported Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F998–F1003.

- [186] S. Henning, L. Kühn, M. Nachtegaal, R. Hübner, M. Werheid, A. Eychmüller, T. Schmidt. Effect of Acid Washing on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt-Cu Aerogel Catalysts. *Electrochim. Acta* **2017**, *233*, 210–217.
- [187] W. Liu, D. Haubold, B. Rutkowski, M. Oschatz, M. Werheid, C. Ziegler, A.-K. Herrmann, D. Geiger, S. Kaskel, A. Czyrska-Filemonowicz, A. Eychmüller. Noble Metal Nanotubular Aerogels as Highly Active and Durable Electrocatalysts. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6477–6483.
- [188] M. Oezaslan, A.-K. Herrmann, M. Werheid, A. I. Frenkel, M. Nachtegaal, C. Dosche, C. L. Bonnaud, H. C. Yilmaz, L. Kühn, E. Rhiel, N. Gaponik, A. Eychmüller, T. J. Schmidt. Structural Analysis and Electrochemical Properties of Bimetallic Palladium–Platinum Aerogels Prepared by a Two-Step Gelation Process. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 798–808.
- [189] M. Oezaslan, W. Liu, M. Nachtegaal, A. I. Frenkel, B. Rutkowski, M. Werheid, A.-K. Herrmann, C. L. Bonnaud, H.-C. Yilmaz, N. Gaponik, A. Czyrska-Filemonowicz, A. Eychmüller, T.-J. Schmidt. Homogeneity and Elemental Distribution in Self-Assembled Bimetallic Pd-Pt Aerogels prepared by a spontaneous one-step gelation process. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20640–20650.
- [190] S. Risticvic, H. Lord, T. Górecki, C. L. Arthur, J. Pawliszyn. Protocol for solid-phase microextraction method development. *Nat. Protoc.* **2010**, *5*, 122–139.

Danksagung

Zuvorderst danke ich den Professoren Alexander Eychmüller und Nikolai Gaponik für die Möglichkeit diese spannenden Fragen der Forschung zu bearbeiten, die vielen Ratschläge, Offenheit zur Diskussion und die überlassene Freiheit meinen Interessen zu folgen. Ebenso wichtig war ein inspirierendes Arbeitsumfeld in der AG Eychmüller, Kollegialität im Büro mit Matthias, Christoph und Kristian sowie eine lebendige Kooperation im Verbundprojekt NanoPOP. Für den regen Austausch von Präparaten, Einblicke in die Mikrobiologie sowie Umweltkatalyse bedanke ich mich bei Michael Schlüter, Leonard Böhm, Michael Bunge (JLU Gießen) und Daniele Comandela sowie Katrin Mackenzie (UFZ Leipzig). Ebenfalls möchte ich mich bei Anne-Kristin Hermann und Wei Liu für die Vermittlung ihrer Kenntnisse zur Selbstassemblierung und Herstellung von Aerogelen bedanken. Für die experimentelle Unterstützung danke ich Natalia Surgutskaja, Karl Hiekel sowie den SHKs und Praktikanten für ihre Zuarbeit. Darüber hinaus danke ich Julia Linke (Magnetofluidodynamik), Martin Haufe (AnC), Matthias Holzschuh (IPF), Christian Keßler (MC), Elke Schade, Kai Naumann, Lars Borchard sowie Martin Oschatz (ACI) für die rege Kooperationsbereitschaft. Meine persönliche Begeisterung für die Elektronenmikroskopie habe ich der engagierten Betreuung von Matthias Graf, Susanne Goldberg, Christine Damm (IFW) und Erhard Rhiel (Uni Oldenburg) zu verdanken. Nicht zuletzt danke ich Mehtap Özaslan für die herzliche Aufnahme in ihrer Arbeitsgruppe an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

Großer Dank gilt allen, die zum Manuskript viele Anregungen und Kritik beigesteuert haben: Krümel, Albi, Benny, Daniel, Karl, Zetti und ganz besonders Jule im Hinblick auf die neue deutsche Rechtschreibung und Grammatik.

Schließlich ist der Forscherdrang sowie eine dazugehörige Doktorarbeit nicht alles im Leben, weswegen sich diese Aufzählung mit vielen wichtigen Personen aus dem Bekannten- und Familienkreis um einiges fortführen ließe, die mal ein offenes Ohr, mal einen guten Rat oder gar eine Übernachtungsgelegenheit im schönen Dresden für mich parat hatten.

Versicherung und Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 05.02.2019

Matthias Werheid

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit unter der wissenschaftlichen Betreuung von

Prof. Dr. Alexander Eychmüller und Prof. Dr. Nikolai Gaponik

an der Technischen Universität Dresden, Bereich Mathematik und Naturwissenschaften, Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie, Physikalische Chemie angefertigt habe.

Dresden, den 05.02.2019

Matthias Werheid